

行政院國家科學委員會

八十八年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

整合型計畫

功能性高分子應用技術開發

上冊

(共三冊)

中華民國八十八年七月三十一日

功能性高分子應用技術開發 上冊 (共三冊)

子計畫一 林雲山 積層型複合材料相容劑之開發

子計畫二 陳幹男 單液型防蝕塗料之開發

子計畫三 葉正濤 阻煙類溶劑滲透積層阻隔性聚乙烯／改質聚醯胺
摻合瓶開發

子計畫五 林達鎔 高密度窄間距電子連接器應用之工程塑膠的開發
研究

石油暨石化產業科技學術合作

八十八年度期末報告

功能性高分子應用技術開發

子計畫一：積層型複合材料相容劑之開發

計畫編號：88-CPC-E-032-009

執行期間：87 年 8 月 1 日至 88 年 7 月 31 日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：林雲山

執行單位：淡江大學 化學系

中華民國 八十八 年 七 月 三十一 日

目 錄

中文摘要

英文摘要

計畫緣由與目的

研究方法及步驟

- (一)、鈉離子化 MAH 單體之合成
- (二)、HDPE 接枝物之製備
- (三)、HDPE/PA6 摻合系統之製備
- (四)、PA/SMA 摻合系統之製備
- (五)、性質測試

結果與討論

結論

參考資料

圖 表 目 錄

表 1-1、EM 系列之配方

表 1-2、EMS 系列之配方

表 1-3、EN 系列之配方

表 1-4、ECO 系列、EX 系列之配方

表 2-1、E5A、EA、E5MA 系列、EMA 系列配方

表 2-2、EMSA 系列之配方

表 2-3、ENAA 系列之配方

表 2-4、ECO A 系列、EXA 系列之配方

表 3、AX 之配方

圖 A、校正曲線圖

圖 1-1、MAH 單體之 ^1H -NMR 光譜圖

圖 1-2、MAH 單體之 ^{13}C -NMR 光譜圖

圖 1-3、MANA 單體之 ^1H -NMR 光譜圖

圖 1-4、MANA 單體之 ^{13}C -NMR 光譜圖

圖 1-5、MANA4 單體之 ^1H -NMR 光譜圖

圖 1-6、MANA4 單之 ^{13}C -NMR 光譜圖

圖 2-1、HDPE 之 FT-IR 光譜圖

圖 2-2、PA6 之 FT-IR 光譜圖

圖 2-3、Styrene 之 FT-IR 光譜圖

圖 2-4、SMA 之 FT-IR 光譜圖

圖 2-5、(a) MAH (b) MANA (c) MANA4 之 FT-IR 光譜圖

圖 3-1、EA (PE/PA, 9/1) 之 SEM 照片

圖 3-2、EA (PE/PA, 9/1) 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-3、AX (PA/SMA, 9/1) 之 SEM 照片

圖 3-4、EMA1 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-5、EMA2 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-6、EMA3 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-7、EMA4 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-8、EMA5 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-9、EMA1 之 SEM 照片

圖 3-10、EMA2 之 SEM 照片

圖 3-11、EMA3 之 SEM 照片

圖 3-12、EMA4 之 SEM 照片

圖 3-13、EMA5 之 SEM 照片

圖 3-14、EMSA1 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-15、EMSA2 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-16、EMSA3 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-17、EMSA4 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-18、EMSA5 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-19、EMSA1 之 SEM 照片

圖 3-20、EMSA2 之 SEM 照片

圖 3-21、EMSA3 之 SEM 照片

圖 3-22、EMSA4 之 SEM 照片

圖 3-23、EMSA5 之 SEM 照片

圖 3-24、ENAA1 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-25、ENAA2 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-26、ENAA3 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-27、ENAA4 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-28、ENAA5 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 4-1、MAH 單體之 DSC 圖

圖 4-2、MANA 單體之 DSC 圖

圖 4-3、MANA4 單體之 DSC 圖

圖 4-4、HDPE 之 DSC 圖

圖 4-5、PA6 之 DSC 圖

圖 4-6、EA (PE/PA, 9/1) 之 DSC 圖

圖 4-7、EM1 之 DSC 圖

圖 4-8、EMS1 之 DSC 圖

圖 4-9、EN1 之 DSC 圖

圖 4-10、ECO1 之 DSC 圖

圖 5-1、XHDPE 之 XRD 圖

圖 5-2、HDPE 之 XRD 圖

圖 5-3、XPA6 之 XRD 圖

圖 5-4、PA6 之 XRD 圖

圖 5-5、XEA 之 XRD 圖

圖 5-6、EA 之 XRD 圖

圖 5-7、XEM1 之 XRD 圖

圖 5-8、EM1 之 XRD 圖

圖 5-9、EM2 之 XRD 圖

圖 5-10、EM3 之 XRD 圖

圖 6-2、比較 (O) HDPE (+) EM1 (X) EM5 之 DMTA 圖

圖 6-3、比較 (+) HDPE (X) EMS1 (O) EMS5 之 DMTA 圖

圖 6-4、比較 (+) HDPE (X) EN1 之 DMTA 圖

圖 6-5、比較 (+) HDPE (X) ECO1 之 DMTA 圖

圖 6-6、比較 (+) E5A (X) E5MA1 (O) E5MA5 之 DMTA 圖

圖 6-7、比較 (+) EMA1 (×) EA (O) EMA5 之 DMTA 圖

圖 6-8、比較 (+) EMSA1 (×) EMSA5 (O) EA 之 DMTA 圖

中文摘要 (關鍵詞:丙烯酸接枝聚乙烯、馬林酞接枝 聚乙烯、聚乙烯/聚醯胺之相容劑)

一般溶劑的容器均以金屬(如鐵、鋁等)或玻璃等耗能源的材質為主，傳統的塑膠均是石化下游產品具有耐撞、質輕、易加工及價廉等優點，但是泛用塑膠材質(如聚乙烯)的容器是由非極性聚合物之分子排列成膜，溶劑中的小分子經由器壁聚合物分子間的空隙滲透逸出。因此結合極性聚醯胺與非極性聚乙烯的積層射出的容器是項恰當的選擇，可是此種極性差異的材質卻無法相容。本計畫擬設計開發此種極性與非極性材料積層攪合的相容劑。本計畫用自由基接枝反應將馬林酞接枝在高密度聚乙烯(吹瓶級)形成含有羧酸基的高分子相容劑。此相容劑與聚乙烯和聚醯胺摻合時，其中之相容劑部份羧酸基可與聚醯胺之胺基或醯胺基產生化學鍵或氫鍵；相容劑中所含聚乙烯長鏈與非極性聚乙烯材料可發生凡得瓦力；此相容劑可使得聚乙烯/聚醯胺兩種材質相互摻合。相容劑所含部份羧酸基進行金屬離子交換，羧酸鹽的高極性幫助達成積層型複合材料吹瓶的要求，此種積層複合材料可防止溶劑分子的穿透(或滲透)。本計畫合成之相容劑除了定量、定性分析外，將提供第三計畫葉正濤教授主持之“阻烷類溶劑滲透積層阻隔性聚乙烯/聚醯胺攪合瓶開發”之評估。

**Abstract (Keywords: maleic anhydride grafted
PE,PE/Polyamide compatibilizers)**

Metals (aluminum, iron, and etc.) and glass are the major materials for the conventional solvent containers. Universal plastics are the down-stream petrochemical products, they own several merits on their applications, such as, light-weighted, durable, easy processing and less expensive to make. The containers made of plastics, such as, PE bottles, they are formed by the layers of non-polar polymeric molecules. Smaller molecules of organic solvents can penetrate through polymer molecules and escape from the container.

The combinations of these polar and non-polar polymers for laminar extrusion composite material will be the best choice. However, these two polymers have big difference on their polarity and non-compatible each other. The compatibilizer serves these purposes is the target.

Free-radical grafting reaction with high density polyethylene (HDPE) by acrylic acid (AA) or maleic anhydride (MA) carried out in a solution copolymerization. The resulting carboxylic acid containing HDPE serves as a PE/ Polyamide blending compatibilizer. The polar carboxylic acid of compatibilizer will react with amino groups of polyamides or form hydrogen bonding with amido groups of polyamides; the non-polar long chain polyethylene fragments of compatibilizer

forms van der Waals force with HDPE. Furthermore, the carboxylic acids of compatibilizer are partially ion-exchanged with metallic ions. The high polarity of carboxylic metallic salt of compatibilizer will help to improve petrochemical solvent migration from these laminar composite material bottles.

The preparations and characterizations of the compatibilizers carried out on this project according to the requirements by “Petroleum Resistant Bottles Blow-molded from PE/ Polyamide Blends” (3rd Sub-project).

計畫緣由與目的

聚烯類塑膠是泛用塑膠中最多之產品，而且是應用性相當廣泛且價廉物美的聚合物，尤其是其具有易加工性的熱塑性質和耐衝擊之機械性質，質輕而防水的物理性質。譬如聚乙烯（PE）可因製程和觸媒的改變而產生具有不同側鏈之聚合物；如 HDPE（高密度聚乙烯），LDPE（低密度聚乙烯），LLDPE（直線型低密度聚乙烯）或 VLDPE（超低密度聚乙烯）等不同應用性質的聚合物。

聚乙烯是由烴類所聚合的非極性高分子，其吹製成容器無法盛裝烴類（Hydrocarbons）之油品是由於油品分子容易從器壁逸散，因此石化產品將無法使用此種「物美價廉」的塑膠容器。塑膠容器（如 PE 或 PP）逐漸由器壁釋出低分子量油品，不僅造成油品的浪費，更會造成環境的汙染。

具有極性的聚醯胺鍵（Polyamides）具有相當優良之阻隔烴類油品的功能，可是其成膜的機械性質較差，無法吹製成堪用的容器，這是聚醯胺無法取代金屬或玻璃容器的原因所在。故聚乙烯和聚醯胺的配合形成複合材料將是一項理想的組合。然而兩者材質的極性相差甚大，無法以一般的機械摻合獲得均勻混摻的複合材料。若以多層射出成形，又需要昂貴的多層射出成型機。因此在第一年之整合型研

究計畫：“功能性高分子應用技術開發”之第一子計畫“高分子特用添加劑製備開發”研究成果發現相容劑製備技術的掌握有助於開發“阻油型積層塑膠複合材料容器”的加工。至於相容劑的極性，羧基的含量和鹽類的多寡將有利於阻隔各種烴類（分子量大小）的容器利用。相容劑中之聚合物鏈結構和官能基，也將對其他具較高極性之“溶劑阻隔”有決定性影響⁽⁵⁾。

研究方法及步驟

聚烯烴類(如聚乙烯、聚丙烯等)高分子接枝馬來酸 (MAH) 之研究已經很多發表在文獻上。本研究以馬來酐融熔接枝在高密度聚乙烯(HDPE)，再以所製備之 PE-g-MAH 充當高密度聚乙烯與聚醯胺(PE / PA) 間之相容劑，然後探討其相容性質。並探討以反應單體直接於其界面原位相容性質。

除了 MAH 以外，我們亦加入苯乙烯研究，以觀察另一種原位相容之性質。因於反應過程中 MAH 和苯乙烯會形成共聚物，為觀察此共聚物可能造成的影響，與市售之 SMA (MAH 和苯乙烯之共聚物)做比較。

另外，為了解離子化之相容劑對摻合系統之影響，大部分離子化之 MAH 單體其熔點皆大為提升，唯 MANA4(部分鈉離子化之 MAH)尚可在要求之實驗條件下進行反應。

以 FTIR 觀察接枝反應後官能基之變化，並定量其接枝率。亦比較摻合增容前後之差異。從 SEM (掃描式電子顯微鏡) 照片中可觀察到加了反應性單體之摻合系統的分散相減小及界面黏著力提升，顯示系統相容性之提高。DSC (微差掃描式熱分析)、DMTA (動態機械熱分析)、TGA (熱重分析)、XRD (X 光繞射分析)等一系列測試分析之結果亦證明此合成相容劑對(PE / PA)系統之相容性質。

將馬來酐(MAH)及苯乙烯或 MANA4(鈉離子化之馬來酐)或 SMA (苯乙烯和馬來酐之共聚物) 與起始劑 DCP (過氧

化異丙苯) 利用自由基反應以熔融法接枝於高密度聚乙烯上；再將耐隆-6 加入此熔融系統中使於高密度聚乙烯與耐隆-6 之界面上原位生成(in-situ formation)其所需之相容性共聚物，而此相容性共聚物即於此摻合系統中充當相容劑，以減少高密度聚乙烯與耐隆-6 之界面張力及增加其界面黏著力，有效地提高了高密度聚乙烯與耐隆-6 之相容性。

HDPE/PA6 摻合系統之相容性可由下列測試來探討

a、 FT-IR 光譜

FT-IR 光譜上可以觀測到接枝反應及摻合系統相容化前後之不同，並可以定量其接枝率之多寡。

b、 SEM (掃描式電子顯微鏡)

由摻合系統的分散相減小及界面黏著力提升，可以證明摻合系統之相容性提高。

c、 DSC (微差掃描式熱分析)

由摻合系統溶點之互相靠近可以證明摻合系統之相容性提高。

d、 DMTA (動態機械熱分析)

由摻合系統玻璃轉移溫度之互相靠近可以證明摻合系統之相容性提高。

e、 TGA (熱重分析)

熱穩定性及抗氧化性之提高乃因界面上原位生成(in-situ formation)摻合系統所需之相容性共聚物，造

成分子鍊間之作用力提高，物理性纏結增加，因此提高了摻合物之裂解溫度。

f、XRD (X 光繞射分析)

摻合系統中因界面上原位生成(in-situ formation)摻合系統所需之相容性共聚物，造成系統之亂度增加，分子不易規則排列，因此結晶度下降。

一、藥品

中文名稱	英文名稱	簡稱/型號	來源
高密度聚乙烯	High Density Polyethylene	HDPE/9001	台塑
聚醯胺 6	Polyamide 6	PA6/Sunylon G688	台化
苯乙烯馬來酸酐共聚物	Poly(styrene-co-maleic anhydride)	SMA	Ridel deHaen
馬來酸酐	Maleic Anhydride	MAH	J. T. Baker
苯乙烯	Benzoyl ethylene	Styrene	Ridel deHaen
過氧化異丙苯	Dicumyl Peroxide	DCP	台聚
二甲苯	Dimethyl benzene	Xylene	Ridel deHaen

甲酸	Methanoic acid	Formic Acid	Ridel deHaen
丙酮	2-propanone	Acetone	Ridel deHaen

二、儀器

儀器	型號
核磁共振儀(NMR)	Burker AC-300
傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR)	Magna-IR spectrometer 550
塑譜儀混練機(Plasticorder-Mixer)	PL2000-6 W50HT
離心機(Centrifuger)	Z323
掃描式電子顯微鏡(SEM)	JSM-6300
微差掃描式熱分析儀(DSC)	DSC 200
熱重分析儀(TGA)	Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer, TA
動態機械熱分析儀(DMTA)	Polymer Laboratory MkII
X光繞射分析儀(XRD)	M03X-HF Model NO. 1031

實驗步驟

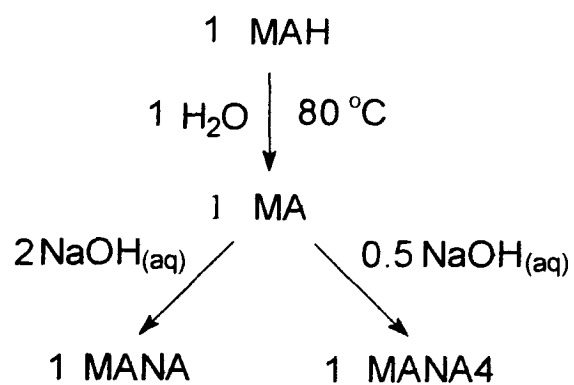
(一)、鈉離子化 MAH 單體之合成 (Scheme I)

(1) MANA 之合成

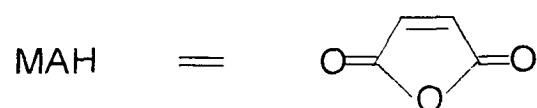
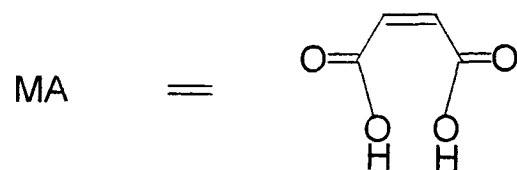
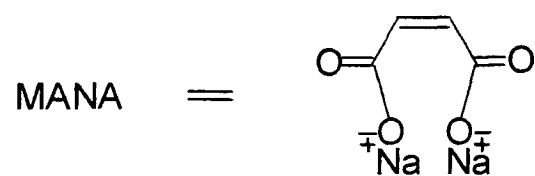
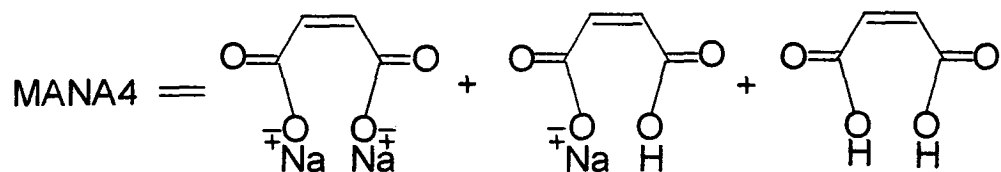
- 1、將 98 克之 MAH 與 200 毫升之去離子水共同置入反應槽中，用攪拌棒以 500rpm 之速度持續攪拌之，徐徐加熱至溶解，控制系統之溫度為 80°C。
- 2、將 80 克之 NaOH 置入燒杯中，慢慢加入 200 毫升的去離子水，以玻棒攪拌至溶解後倒入等壓漏斗中。
- 3、將 NaOH 水溶液慢慢滴入反應槽中，待滴完後關閉加熱裝置，繼續攪三十分鐘。
- 4、在 80°C 下以減壓濃縮之方式將水分除去，待白色晶體產生後置入室溫中 24 小時使其晶體完全析出。
- 5、以真空抽濾法濾去剩下的水分，置入 40°C 之真空烘箱中 24 小時後置入乾燥箱中保存。
- 6、以 NMR、FTIR 鑑定其結構。

(2) MANA4 之合成

除了上述第二步驟將 NaOH 改為 20 克、去離子水改為 50 毫升外，其餘完全相同。

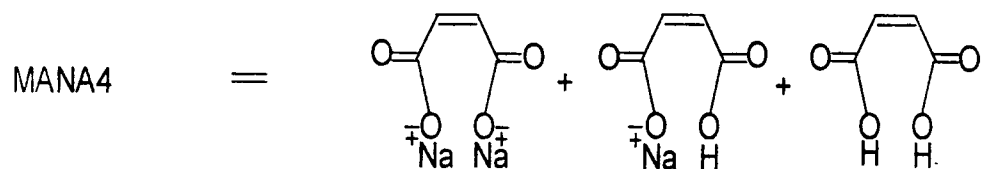
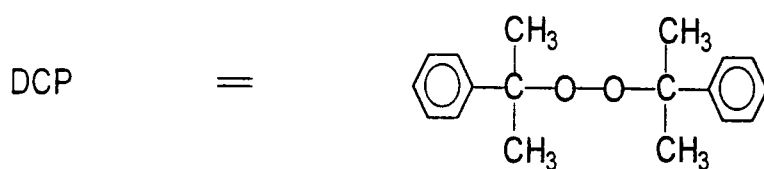
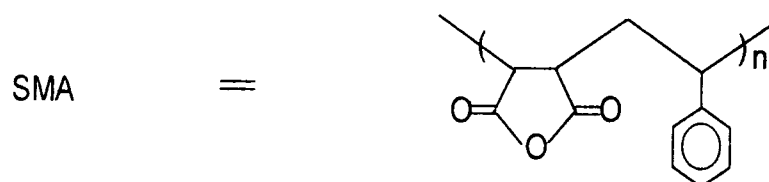
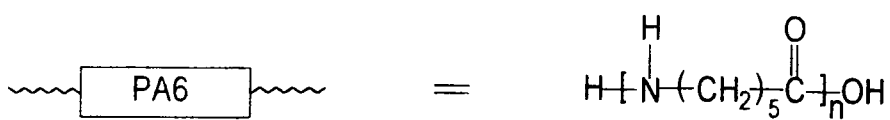
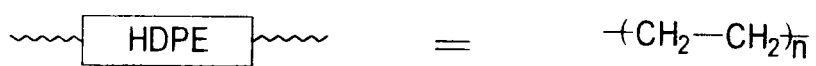


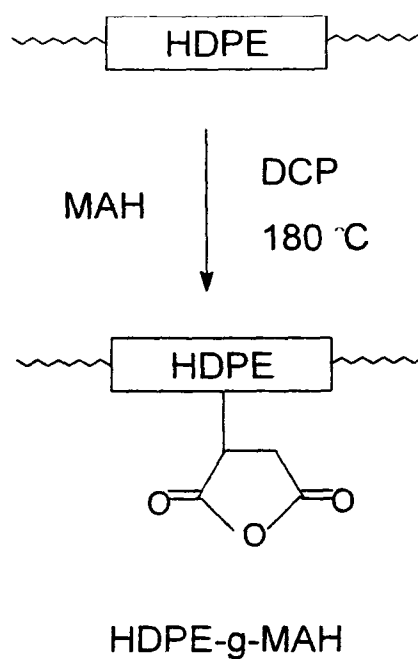
Scheme I Preparation of MANA and MANA4



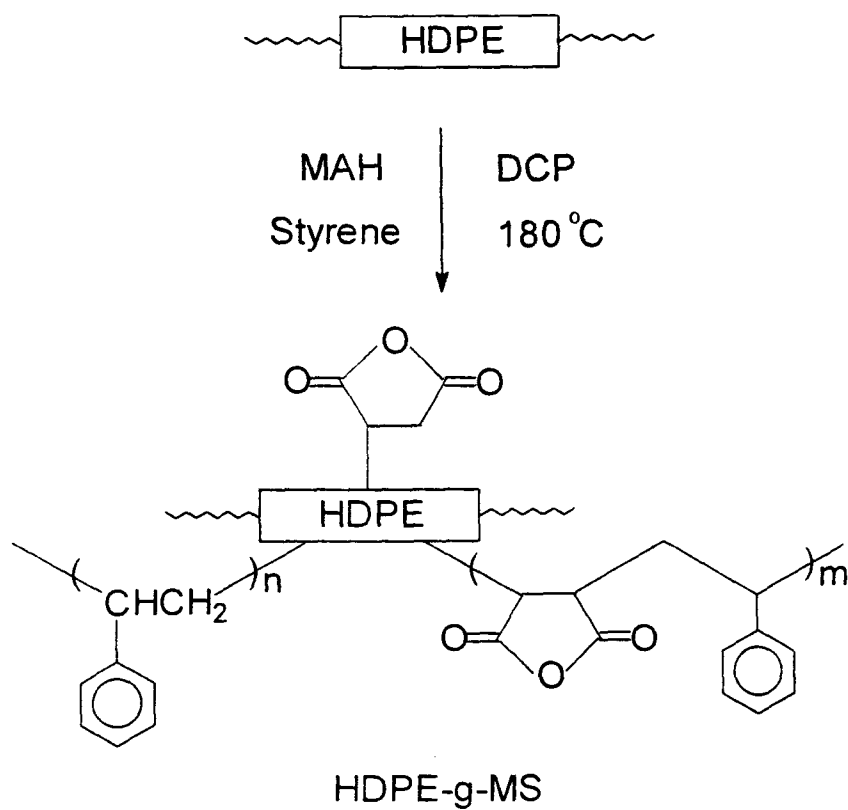
(二)、HDPE 接枝物之製備 (Scheme II ~V)

- 1、首先將混鍊機預熱至 180 °C，螺桿轉速設定為 80 rpm，運轉時間設定為 5 min。
- 2、以燒杯秤取 HDPE 40 g。
- 3、以鋼杯秤取反應物配方。
- 4、將適量之液態氮加入反應物配方中，使得反應物變脆、易磨碎而能混合均勻，更重要的因素乃為降低反應物之溫度，使稍後進入混鍊機時反應之機率能夠增加。
- 5、混鍊機螺桿運轉後第一分鐘即將 HDPE 慢慢餵入反應槽中，於半分鐘內餵入完畢。
- 6、第二分鐘餵入反應物配方，配方 1、2、3、4、5 各分 2、4、6、8、10 次加入，每次加入時間各間隔 5 秒。
- 7、混鍊機螺桿運轉五分鐘後自動停止運轉，此時迅速取出產物，置於室溫中冷卻。

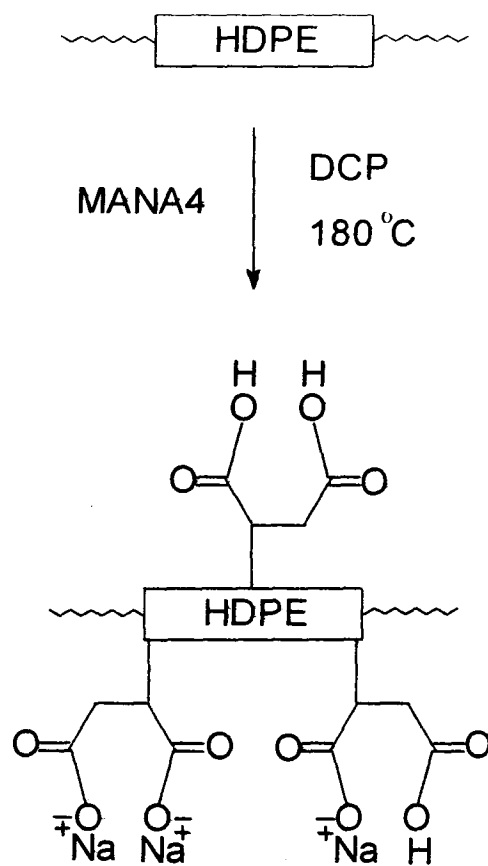




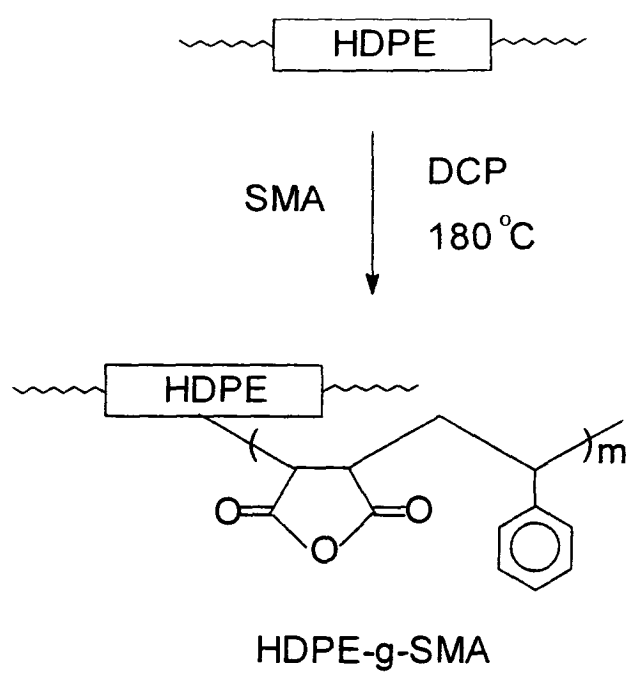
Scheme II Preparation of HDPE-g-M,



Scheme III Preparation of HDPE-g-MS



Scheme IV Preparation of HDPE-g-MANA4



Scheme V Preparation of HDPE-g-SMA

表 1-1、EM 系列之配方

(單位； 公克)

樣 品 \ 配 方	HDPE	MAH	DCP
EM1	40	0.8	0.04
EM2	40	1.6	0.08
EM3	40	2.4	0.12
EM4	40	3.2	0.16
EM5	40	4.0	0.20

表 1-2、EMS 系列之配方

(單位； 公克)

樣 品 \ 配 方	HDPE	MAH	Styrene	DCP
EMS1	40	0.4	0.4	0.04
EMS2	40	0.8	0.8	0.08
EMS3	40	1.2	1.2	0.12
EMS4	40	1.6	1.6	0.16
EMS5	40	2.0	2.0	0.20

表 1-3、EN 系列之配方

(單位：公克)

樣 品 \ 配 方	HDPE	MANA4	DCP
EN1	40	0.8	0.04
EN2	40	1.6	0.08
EN3	40	2.4	0.12
EN4	40	3.2	0.16
EN5	40	4.0	0.20

表 1-4、ECO 系列、EX 系列之配方

(單位：公克)

方 樣 品 配	HDPE	SMA	DCP
ECO1	40	0.8	0.04
ECO2	40	1.6	0.08
ECO3	40	2.4	0.12
ECO4	40	3.2	0.16
ECO5	40	4.0	0.20
EX1	40	0.8	0
EX2	40	1.6	0
EX3	40	2.4	0
EX4	40	3.2	0
EX5	40	4.0	0

(三)、HDPE/PA6 摻合系統之製備 (Scheme VI~IX)

1. 首先將混鍊機預熱至 250°C，螺桿轉速設定為 80 rpm，運轉時間設定為 7 min。
2. 分別以燒杯秤取 36 克 HDPE、4 克 PA6。
3. 以鋼杯秤取反應物配方。
4. 將適量之液態氮加入反應物配方中，使得反應物變脆、易磨碎而能混合均勻，更重要的因素乃為降低反應物之溫度，

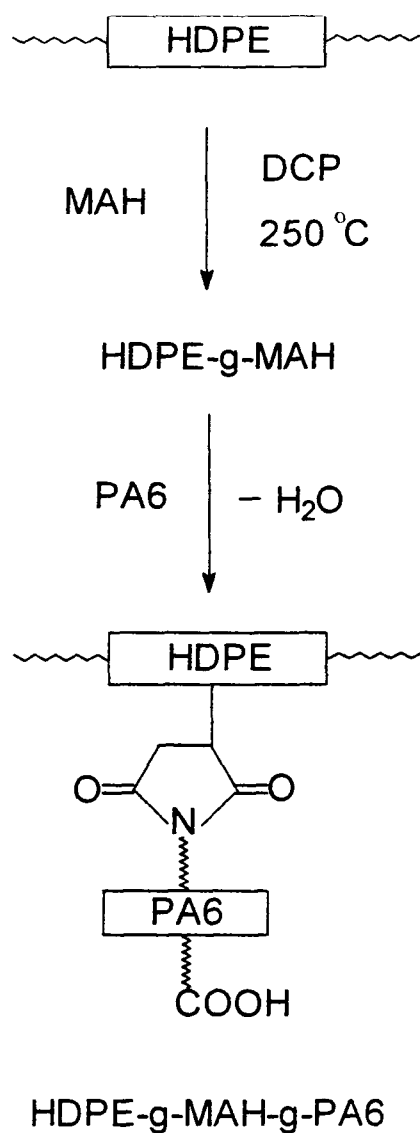
使稍後進入混鍊機時反應之機率能夠增加。

5. 混鍊機螺桿運轉後第一分鐘即將 HDPE 慢慢餵入反應槽中，於半分鐘內餵入完畢。

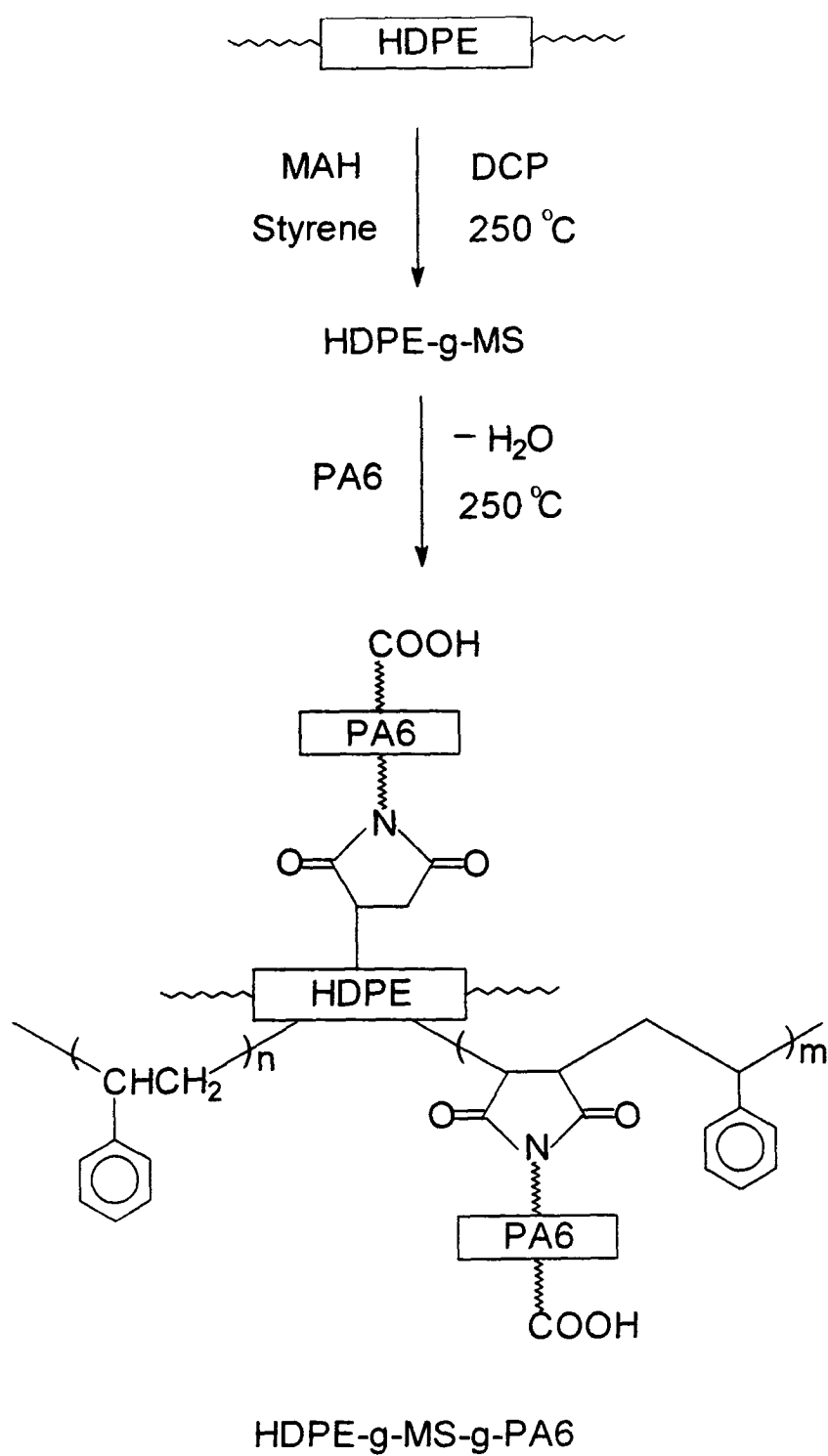
6. 第二分鐘餵入反應物配方，配方 1、2、3、4、5 各分 2、4、6、8、10 次加入，每次加入時間各間隔 5 秒。

7. 第四分鐘餵入 PA6。

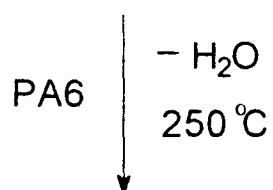
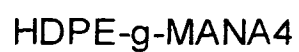
8. 混鍊機螺桿運轉七分鐘後自動停止運轉，此時迅速取出產物，置於室溫中冷卻。



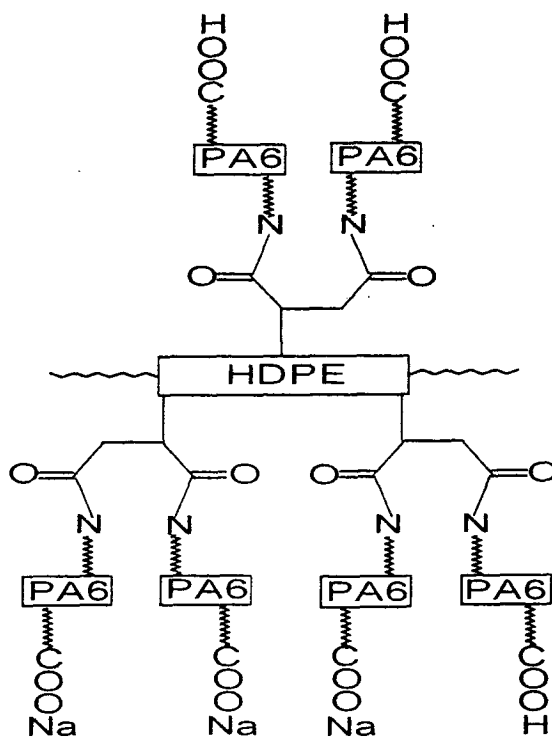
Scheme VI Preparation of HDPE-g-MAH-g-PA6

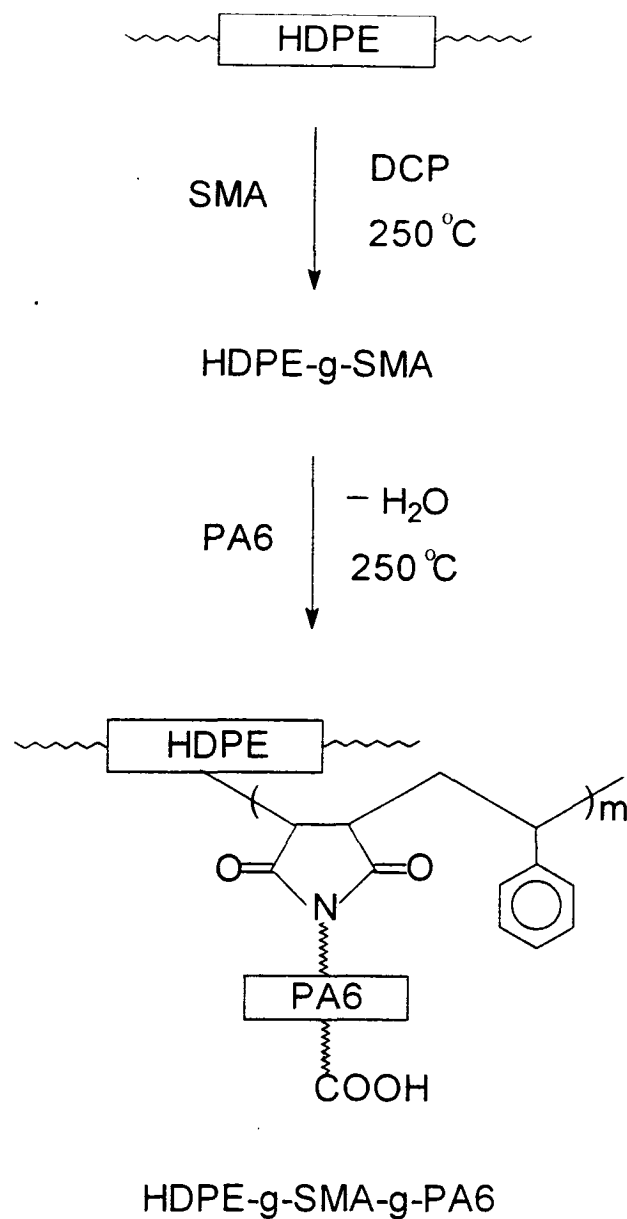


Scheme VII Preparation of HDPE-g-MS-g-PA6



Scheme VIII Preparation of HDPE-g-MANA4-g-PA6





Scheme IX Preparation of HDPE-g-SMA-g-PA6

表 2-1、E5A、EA、E5MA 系列、EMA 系列之配方

(單位：公克)

樣品 \ 配方	HDPE	PA6	MAH	DCP
E5A	20	20	0	0
E5MA1	20	20	0.4	0.02
E5MA5	20	20	2	0.1
EA	36	4	0	0
EMA1	36	4	0.72	0.036
EMA2	36	4	1.44	0.072
EMA3	36	4	2.16	0.108
EMA4	36	4	2.88	0.144
EMA5	36	4	3.60	0.180

表 2-2、EMSA 系列之配方

(單位：公克)

樣品 \ 配方	HDPE	PA6	MAH	Styrene	DCP
EMSA1	36	4	0.36	0.36	0.036
EMSA2	36	4	0.72	0.72	0.072
EMSA3	36	4	1.08	1.08	0.108
EMSA4	36	4	1.44	1.44	0.144
EMSA5	36	4	1.82	1.82	0.180

表 2-3、ENAA 系列之配方

(單位：公克)

樣品 \ 配方	HDPE	PA6	MANA4	DCP
ENAA1	36	4	0.72	0.036
ENAA2	36	4	1.44	0.072
ENAA3	36	4	2.16	0.108
ENAA4	36	4	2.88	0.144
ENAA5	36	4	3.60	0.180

表 2-4、ECO A 系列、EXA 系列之配方 (單位：公克)

樣品 \ 配方	HDPE	PA6	SMA	DCP
ECO A1	36	4	0.72	0.036
ECO A2	36	4	1.44	0.072
ECO A3	36	4	2.16	0.108
ECO A4	36	4	2.88	0.144
ECO A5	36	4	3.60	0.180
EXA1	36	4	0.72	0
EXA2	36	4	1.44	0
EXA3	36	4	2.16	0
EXA4	36	4	2.88	0
EXA5	36	4	3.60	0

(四)、PA/SMA 摻合系統之製備

1. 首先將混鍊機預熱至 250 °C，螺桿轉速設定為 80 rpm，運轉時間設定為 3 min。
2. 以燒杯秤取 36 克 PA6。
3. 以鋼杯秤取 4 克 SMA。
4. 將適量之液態氮加入 SMA 中。
5. 混鍊機螺桿運轉後第一分鐘即將 PA6 慢慢餵入反應槽中，於半分鐘內餵入完畢。
6. 第二分鐘餵入 SMA。

7. 混鍊機螺桿運轉 3 分鐘後自動停止運轉，此時迅速取出產物，置於室溫中冷卻。

表 3、AX 之配方

(單位：公克)

樣品	配方	PA6	SMA
	AX	36	4

(五)・性質測試

(1)、NMR 光譜之鑑定

將待測樣品置入 NMR 專用試管，以 D_2O 溶解之，溶液高度為 5 公分，以 FT-NMR-300 MHz 測量之。

(2)、FTIR 光譜之鑑定

1、固態單體(MAH、MANA、MANA4、SMA)之鑑定

將單體與 KBr 以 1 比 100 之組成共同磨成粉末以油壓機壓成薄片，再以 FTIR 光譜鑑定之。

2、液態單體(Styrene)之鑑定

將 KBr 磨成粉末後以油壓機壓成薄片，再以將單體塗抹於薄片上面，再以 FTIR 光譜鑑定之。

3、固態高分子(熱洗前、熱洗後、交聯部分)之鑑定

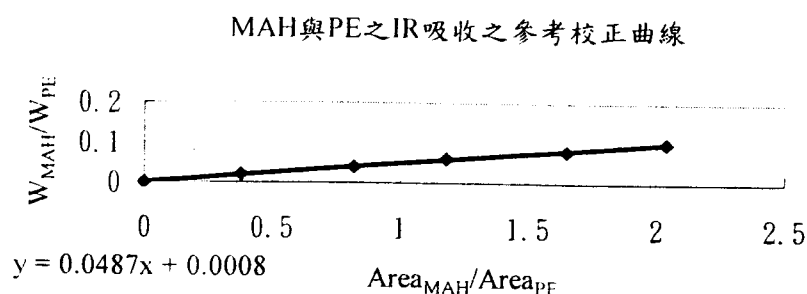
取樣品 0.1 克以油壓機壓成薄片，再以 FTIR 光譜鑑定之。

4、接枝率之鑑定

校正曲線

- a、 取 1 克 HDPE 與 100 毫升之二甲苯置入錐形瓶中，加熱至 140°C 並持續一小時，此時已成為一澄清透明之溶液。
- b、 將此溶液置入離心試管中並以 7500 rpm 之轉速趁熱離心五分鐘。
- c、 取上層離心液與等體積之丙酮置入離心試管中並搖晃使白色粉末析出，同樣以 7500 rpm 之轉速離心五分鐘。
- d、 取離心液中之沉澱烘乾後取 1 克與 100 毫升之二甲苯置入錐形瓶中，重覆上述三程序共三次即可得相當細之 HDPE 粉末。
- e、 將 MAH 粉末與烘乾後之 HDPE 粉末以 2/100、4/100、6/100、8/100、10/100 之重量比值分別磨細後取 0.1g 以油壓機進行壓片，將此試片個別作 FTIR 穿透率之測量。
- f、 以 $\text{Area}_{\text{MAH}} (1722.9\text{cm}^{-1}) / \text{Area}_{\text{PE}} (729.1\text{cm}^{-1})$ 為橫座標，以 $\text{Weight}_{\text{MAH}} / \text{Weight}_{\text{PE}}$ 為縱座標即可求得一校正曲線，且得一方程式 ($Y = 0.0487X + 0.0008$)。

圖 A、校正曲線圖



接枝率鑑定

- 取 1 克樣品與 100 毫升之二甲苯置入錐形瓶中，加熱至 140 °C 並持續一小時，此時已成為一澄清透明之溶液。
- 將此溶液置入離心試管中並以 7500 rpm 之轉速趁熱離心五分鐘。
- 取上層離心液與等體積之丙酮置入離心試管中並搖晃使白色粉末析出，同樣以 7500 rpm 之轉速離心五分鐘。
- 取離心液中之沉澱烘乾後取 1 克與 100 毫升之二甲苯置入錐形瓶中，重覆上述三程序共三次即可得相當細之粉末。
- 取上述粉末 0.1g 以油壓機進行壓片，將此試片作 FTIR 穿透率之測量，測得之

- f、 $\text{Area}_{\text{MAH}}(1716.3\text{cm}^{-1})/\text{Area}_{\text{PE}}(729.1\text{cm}^{-1})$ 值當作 X 代入($Y=0.0487X+0.0008$)即可得 $\text{Weight}_{\text{MAH}}/\text{Weight}_{\text{PE}}$
- g、 接枝率 = $\text{Weight}_{\text{MAH}}/(\text{Weight}_{\text{PE}} + \text{Weight}_{\text{MAH}})$

(3)、SEM微觀相形態的觀察

混練後的聚摻合物，置入液態氮內數分鐘後敲碎，取其斷面部份，並先以分散相(PA6)之溶劑(甲酸)熱洗30min，使表面分散相之部分溶蝕，將斷裂面部分以離子覆膜機鍍金，放入電子顯微鏡內部的觀測區，在此區域內抽成真空並加以20kV的加速電壓。放大倍率分別為1,000、5,000、10,000倍，我們可以清楚的觀測到斷裂面上因甲酸溶劑的溶蝕而造成的孔洞，孔洞的大小及分佈，即顯示分散相的情況。未以甲酸熱洗過之樣品亦將斷裂面部分以離子覆膜機鍍金，以電子顯微鏡觀察，此部分我們可以觀測出分散相與連續相之間的界面黏著情形，對於相容性之探討有相當的重要性。

(4)、DSC熱行為之分析

1、摻合物之分析

量取摻合物約10mg置入一小鋁盒並將小鋁盒打一小洞後放入DSC中，以10°C/min的速度，先由 0°C 升至250°C，於250°C時恆溫5分鐘，再由250°C降至0°C，於0°C再恆溫5

分鐘，最後升至250°C結束實驗。所有的實驗的數據都是以第二次升溫曲線為準，因為可能存在摻合物的熱機械經歷(thermo-mechanical history)，第一次升溫的溫度範圍必須超過高分子之熔點，以消除摻合物的熱機械經歷對實驗所可能造成的誤差。

2、單體(MAH、MANA、MANA4)之分析

量取單體約10mg置入一小鋁盒並將小鋁盒打一小洞後放入DSC中，在氮氣之條件下以10°C/min的速度由 0°C 升至470°C，觀察其熔解之情形。

(5)、X 光繞射分析

當 X-射線以某一角度 θ 打在一結晶表面上，一部份被表面的原子層散射，光束中未被散射的部份穿透到第二層原子，在第二層又有一部份散射，剩下的則穿透到第三層，這種由晶體中間格規則的中心散射的累積效果與可見光從反射柵繞射的情形一樣。產生繞射的條件是(1)原子層之間的間隔必須與輻射的波長大約相同；(2)散射中心的空間分佈必須具有高度規則性因此由幾何學的關係可得下式：

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

上式稱為 Bragg's law 且式中 λ 為入射光波長， d 為晶面間距離(interplaner spacing)，而 2θ 為繞射角。

我們將樣品以二種方式處理，比較其不同

方式一

將摻合物於混煉機中取出後立即置入長、寬皆 5cm、厚 1.5mm 之模具中，上下以鋁片夾層並置入一預熱為 180°C (EM、EMS、EN、ECO 系列)或 250°C (EMA、EMSA、ENNA、ECO A 系列)之熱壓成形機中進行熱壓，以 100kgf/cm² 之壓力熱壓 10 分鐘後由熱壓成形機中取出置於室溫中冷卻 30 分鐘。

方式二

將摻合物於混煉機中取出後立即置入長、寬皆 5cm、厚 1.5mm 之模具中，上下以鋁片夾層並置入一預熱為 180°C (EM、EMS、EN、ECO 系列)或 250°C (EMA、EMSA、ENNA、ECO A 系列)之熱壓成形機中進行熱壓，以 100kgf/cm² 之壓力熱壓 10 分鐘後關機，以 6 小時之時間使樣品慢慢冷卻至室溫。(於樣品名稱前加一 X，用以區別方法一之樣品，如 XEMA。)

將冷卻後之樣品裁成 2cm×1.8cm×1.5mm 之規格，置於 50°C 之真空烘箱中 24 小時後保存至乾燥箱中。測量前先將樣品以雙面膠黏著於特製之鋁片(5cm×3.3cm×1.5mm)凹槽(2cm×1.8cm×1.5mm)中，將此鋁片插入 X 光繞射分析儀之插槽中即開始測試。

(6)、DMTA 動態機械測試

將摻合物於混煉機中取出後立即置入長、寬皆 5cm、厚 2.2mm 之模具中，上下以鋁片夾層並置入一預熱為 180°C (EM、EMS、EN、ECO 系列)或 250°C (EMA、EMSA、ENNA、ECO A 系列)之熱壓成形機中進行熱壓，以 100kgf/cm² 之壓力熱壓 10 分鐘後由熱壓成形機中取出置於室溫中冷卻 30 分鐘。將此樣品取出後裁成 11× 25× 2.2mm 之規格置入 50 °C 之烘箱中 24 小時後保存至乾燥箱中。置入 DMTA 中測試所設定之條件為：

- a、 Frequency:1 Hz
- b、 Strain:4
- c、 Temperature range:-130~150°C
- d、 Temperature rate:3.0°C/min

(7)、TGA 熱重分析

將樣品秤取約 10 mg 置入 TGA 中已歸零之白金盤中後將爐子升上，升溫速度設為 10°C/min，溫度範圍為 30~600 °C，在氮氣或空氣之條件下分別測試其熱穩定性及耐氧化性。

(8)、Gel Content 膠含量測試

將樣品取約 1 克於 50°C 真空烘箱中 24 小時後秤得重為 W，以烘乾之濾紙包好再放入 Thimble 中，然後置入 Soxhlet

Extraction，以二甲苯、甲酸分別萃取 3 天，置於 100℃ 真空烘箱中 24 小時，取出乾燥之樣品秤得重為 W' 。

$$\text{Gel Content \%} = (W' / W) \times 100 \%$$

結果與討論

一、 光譜分析

MAH、MANA、MANA4 之鑑定

1、MAH

由 MAH 單體的 ^1H -NMR 光譜(圖 1-1)看到 MAH 只有一種 H(6.27321ppm)之吸收，而 ^{13}C -NMR 光譜(圖 1-2)顯示二種 C(133.042ppm、171.706ppm)之吸收。FTIR 光譜(圖 2-5a)上之 1722.9cm^{-1} 乃 C=O 之伸展 (stretching) 振動。

2、MANA

MANA 之 ^1H -NMR 光譜(圖 1-3)亦只顯示一種 H 之吸收，只是此吸收由原來 MAH 之 6.27321ppm 右移至 5.90885ppm 之位置， ^{13}C -NMR 光譜(圖 1-4)同樣顯示二種 C 之吸收 (131.635ppm、175.924ppm)，此二吸收與 MAH 之二吸收 (133.042ppm、171.706ppm) 亦有所不同。而由 FTIR 光譜(圖 2-5b)來看 1720cm^{-1} 之吸收已完全消失，此乃表示 MAH 已完全被 NaOH 所中和。

3、MANA4

MANA4 之光譜由於只中和了 1/4 mole 之 MAH，因此實際上為一較複雜之單體混合物而非純物質，故 $^1\text{H-NMR}$ 光譜(圖 1-5)、 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜(圖 1-6)所顯示之吸收校為紊亂。而由 FTIR 光譜(圖 2-5c)來看 1720cm^{-1} 之吸收消失了些許，而此消失之部分乃為 MAH 被 NaOH 所中和之部分。

二、 SEM 微觀相形態之觀察

(一)、HDPE/PA6

HDPE/PA6 (9/1)之 SEM 照片，圖 3-1 乃未以甲酸將分散相 PA6 熱洗過之樣品的 SEM 照片(由左至右乃各放大 1,000、5,000、10,000 倍)，由此照片我們可以看見 PA6 與 HDPE 之間有很大的表面張力，感覺不到任何一點的界面黏著力，因此我們可以斷言 PA6 與 HDPE 之間之相容性極差。而當我們以甲酸將分散相 PA6 熱洗過之後，由圖 3-2 可以明顯的觀察到分散相之顆粒甚大(平均半徑約 $2.5\mu\text{m}$)，此亦呼應之前的說法。

(二)、PA6/SMA

PA6/SMA(9/1)之 SEM 照片，因 PA6 之羧基會與 SMA 之酞基反應，圖 3-3 顯示分散相 SMA 之顆粒很小，因此我們可以說 PA6 與 SMA 具一相當程度相容性。

(三)、EMA 系列

此系統因先將 MAH 以自由基之方式接枝在 HDPE 上，形成 HDPE-g-MAH，再將 PA6 加入使 PA6 之羧基與 HDPE-g-MAH 之酞基反應形成 HDPE-g-MAH-g-PA6，而此 HDPE-g-MAH-g-PA6 即於 HDPE 與 PA6 之界面形成原位 (in-situ) 相容反應，即 HDPE-g-MAH-g-PA6 充當 HDPE 與 PA6 之相容劑，因此減少了界面張力增加了界面黏著性，即提高了 HDPE 與 PA6 之相容性。由圖 3-4~圖 3-8 我們可以發現當 MAH 之添加量逐漸提高時，分散相顆粒越來越小，且由圖 3-9~圖 3-13 我們可以發現當 MAH 之添加量逐漸提高時，界面即越來越模糊，此種種皆是相容性提高之最佳證明。此系統以 EMA4、EMA5 之效果最佳。

(四)、EMSA 系列

此系統因先將 MAH、Styrene 以自由基之方式接枝在 HDPE 上，形成 HDPE-g-MS，再將 PA6 加入使 PA6 之羧基與 HDPE-g-MS 之酞基反應形成 HDPE-g-MS-g-PA6，而此 HDPE-g-MS-g-PA6 即於 HDPE 與 PA6 之界面形成原位 (in-situ) 相容反應，即 HDPE-g-MS-g-PA6 充當 HDPE 與 PA6 之相容劑，因此減少了界面張力增加了界面黏著性，即提高了 HDPE 與 PA6 之相容性。由圖 3-14~圖 3-23，此系統以 EMSA4(圖 3-17、圖 3-22)、EMSA5(圖 3-18、圖 3-23)之效果最佳。

(五)、ENAA 系列

此系統因先將 MANA4 以自由基之方式接枝在 HDPE 上，形成 HDPE-g-MANA4，再將 PA6 加入使 PA6 之羧基與 HDPE-g-MANA4 之羧基反應形成 HDPE-g-MANA4-g-PA6，而此 HDPE-g-MANA4-g-PA6 即於 HDPE 與 PA6 之界面形成原位 (in-situ) 相容反應，即 HDPE-g-MANA4-g-PA6 充當 HDPE 與 PA6 之相容劑，因此減少了界面張力增加了界面黏著性，即提高了 HDPE 與 PA6 之相容性。由圖 3-24~圖 3-33，此系統以 ENAA1(圖 3-24、圖 3-29)之效果最佳，即

MANA4 不必加入太多便有不錯之相容效果，加了太多反而沒那麼理想。

三、 DSC 熱行為分析

(一)、MAH、MANA、MANA4

由圖 4-1，我們可明顯觀察到 MAH 之熔點於 53°C，沸點於 200°C。由圖 4-2，MANA 於 72°C 有一吸熱峰，130°C~150°C 之間亦有一吸熱峰，但此吸熱峰並非熔解熱，因為我們將 MANA 取少量置於加熱台上，加熱至 250°C 依然看不到熔解之現象，或許有極少部分熔化，但以肉的確看不出。而於 318°C 之後 MANA 開裂解。由圖 4-3，MANA4 約於 70°C~250°C 之間有一連串之吸熱峰，應為此複雜之混合單體之熔化現，將 MANA 取少量置於加熱台上，徐徐加熱至 250°C，我們的确看到了熔解之現象。

(二)、HDPE、PA6、EA(HDPE/PA6)

由圖 4-4，我們可明顯觀察到 HDPE 之熔點於 134.7°C。由圖 4-5，我們可明顯觀察到 PA6 之熔點於 223.1°C。而將

HDPE 與 PA6 以 9 比 1 之組成(圖 4-6, EA)以 DSC 觀察之, HDPE 之熔點由 134.7°C 移至 134.5°C , PA6 之熔點由 223.1°C 移至 222.1°C 。

(三)、EM 系列

圖 4-7 顯示 EM1 之熔點為 134.8°C , 較 HDPE 之熔點 134.7°C 多出 0.1°C , 並無多大差別。

(四)、EMS 系列

圖 4-8 顯示 EMS1 之熔點為 137.4°C , 較 HDPE 之熔點 134.7°C 多出了 2.7°C , 此因或許是 Styrene 之苯環阻燃特性所造成, 亦可能因為交聯量之提高所影響。另於 105.5°C 之處有一小吸熱凸起, 此應為單體 MAH 與 Styrene 之共聚物 Poly(styrene-co-maleic anhydride)所造成。

(五)、EN 系列

圖 4-9 顯示 EN1 之熔點為 136.5°C ，較 HDPE 之熔點 134.7°C 多出了 1.8°C ，此因或許是鈉離子所造成，亦可能因為交聯量之提高所影響。

(六)、ECO 系列

圖 4-8 顯示 ECO1 之熔點為 135.2°C ，較 HDPE 之熔點 134.7°C 多出了 0.5°C ，並無多大差別。另於 108.8°C 之處有一小吸熱凸起，此應為 SMA 所造成。

四、X 光繞射之分析

(一)、HDPE、PA6、EA(HDPE/PA6)

XPE(圖 5-1)因以方式二慢慢冷卻、因此 HDPE 分子有機會慢慢排列，因此結晶程度較以方式一製作之樣品 PE(圖 5-2)為高，從圖 5-1、圖 5-2 可以明顯地看出其差異。PA6 以方式一製作之樣品(PA，圖 5-4)幾乎是無定形(amorphous)之狀態，乃因 PA6 之 T_g 點較室溫為高，因此 PA6 之分子尚未來得及排列已被驟冷(quenching)。而以方式二之樣品

(XPA，圖 5-3)卻有不小的結晶度。同樣的，XEA(圖 5-5)亦較 EA(圖 5-6) 之結晶度來得高。為觀察 HDPE、PA6、EA(HDPE/PA6)之差異，我們以圖 5-39(XPE、XEA、XPA)及圖 5-40(PE、EA、PA)來比較。

(二)、EM 系列

XEM1(圖 5-7)乃以方式二慢慢冷卻，但其結晶度卻沒有 EM1(圖 5-8)來得高，反而略為下降了一點，此結果令我們大吃一驚，以為實驗出了問題，但所有其他的系列皆有此同一狀況，此乃是日後值得我們再深入探討的課題。另外，隨 MAH、DCP 添加量之增加結晶度慢慢下降，此點卻是意料中事，因為接枝率的增加亦提高了分子結構整體之亂度，使得分子之規則排列更為不易，因此結晶度隨之減小(圖 5-8~圖 5-12)。

五、 DMTA 動態機械熱分析

儲存模數(storage modulus, E')、損失黏度(loss viscosity, η'')為彈性特性及儲存能量之能力，即為動態機械強度之指標，由此可觀察材料之加工特性、尺寸安定性、老化效應、材料之剛性、熟化程度、凝膠點之決定等特性。損失模數(loss

modulus, E'')、儲存黏度(storage viscosity, η')為黏度特性及消耗能量之能力，由其波峰之溫度可以得到玻璃轉移溫度。從損失正切(loss tangent, $\tan \delta$)亦能得到阻尼特性的好壞及材料均質與否，並能對交聯程度及結晶性作一良好的分析。

(一)、HDPE、PA6、HDPE/PA6 之分析

圖 6-1 乃是 HDPE、PA6、E5A(HDPE/PA6, 5/5)、EA(HDPE/PA6, 9/1)之 DMTA 動態熱分析比較圖 (a 為儲存模數圖、b 為損失模數圖、c 為儲存黏度圖、d 為損失黏度圖，e 為損耗正切圖)。由圖 6-1c、6-1e，PA6 之 α -transition 約為 35°C 、 β -transition 約為 -60°C ，此為兩個很明顯的波峰，而 γ -transition 約為 -130°C ，但因 DMTA 無法再往下降溫，因此並不明顯。HDPE 之 α -transition 約為 80°C 、 β -transition 約為 -15°C 、 γ -transition 約為 -110°C ，於 130°C 之後已漸漸熔化。E5A(HDPE/PA6, 5/5)、EA(HDPE/PA6, 9/1)是摻合系統，所以損失正切 (loss tangent, $\tan \delta$)之曲線變得較為平緩。圖 6-1a 顯示 PA6 於 150°C 時仍保有不錯之彈性，因其熔點較高。HDPE 於此時因已熔融，故儲存模數(storage

modulus, E')急速下降，EA(HDPE/PA6，9/1)所含 PA6 量少與 HDPE 幾乎重疊，E5A(HDPE/PA6，5/5) 所含 PA6 量較多因此較 HDPE 高些。

(二)、EM 系列

由圖 6-2b、6-2c、6-2e，我們可以發現 HDPE 之 γ -transition 向高溫偏移，此乃因為 HDPE 部分交聯，增加了分子局部運動之困難度。因 MAH 接枝於 HDPE 上造成 HDPE 具 MAH 懸掛基，使得 β -transition 變得更明顯。由圖 6-2e，EM1、EM5 於 140°C 左右產生了一小波峰；由圖 6-2a，EM1、EM5 於 130°C~150°C 之間較 HDPE 保有較好的彈性，此皆為 HDPE 部分交聯所造成之結果。

(三)、EMS 系列

EMS 系列與 EM 系列有類似之趨勢，由圖 6-3b、6-3c、6-3e，我們可以發現 HDPE 之 γ -transition 向高溫偏移，此乃因為 HDPE 部分交聯，增加了分子局部運動之困難度。因 MAH 與 Styrene 以共聚物 Poly(styrene-co-maleic anhydride)

之形式接枝於 HDPE 上，造成 HDPE 具 Poly(styrene-co-maleic anhydride)懸掛基，使得 β -transition 變得更明顯。由圖 6-3e，EMS1、EMS5 於 140°C 左右產生了一小波峰；由圖 6-3a，EMS1、EMS5 於 130°C~150°C 之間較 HDPE 保有較好的彈性，此皆為 HDPE 部分交聯所造成之結果。

(四)、EN 系列

EN 系列與 EM 系列亦有類似之趨勢，由圖 6-4b、6-4c、6-4e，我們可以發現 HDPE 之 γ -transition 向高溫偏移，此乃因為 HDPE 部分交聯，增加了分子局部運動之困難度。因 MANA4 接枝於 HDPE 造成 HDPE 具 MANA4 懸掛基，使得 β -transition 變得更明顯。由圖 6-4e，EN1 於 140°C 左右產生了一小波峰；由圖 6-4a，EN1 於 130°C~150°C 之間較 HDPE 保有較好的彈性，此皆為 HDPE 部分交聯所造成之結果。

(五)、ECO 系列

ECO 系列與 EM 系列亦有類似之趨勢，由圖 6-5b、6-5c、6-5e，我們可以發現 HDPE 之 γ -transition 向高溫偏移，此乃因為 HDPE 部分交聯，增加了分子局部運動之困難度。

因 SMA 接枝於 HDPE 造成 HDPE 具 SMA 懸掛基，使得 β -transition 變得更明顯。由圖 6-5e，ECO1 於 140°C 左右產生了一小波峰；由圖 6-2a，ECO1 於 130°C~150°C 之間較 HDPE 保有較好的彈性，此皆為 HDPE 部分交聯所造成之結果。

(六)、E5MA 系列

此系列是在 DMTA 動態機械熱分析中專為比較 EMA 系列而製作，其目的乃為看清楚 PA6 之 α -transition 及 β -transition 之變化。由圖 6-6c，E5MA1 及 E5MA5 中 PA6 之 α -transition 及 β -transition 皆明顯地向高溫方向移動，此乃因 PA6 與 HDPE 間產生部分交聯所造成；PA6 之 α -transition 與 HDPE 之 α -transition 由兩個峰變成一個，這便是相容性提高的證據。

(七)、EMA 系列

由圖 6-7c，EMA1、EMA5 中 PA6 之 α -transition 及 β -transition 較 EA 為平坦，且 EMA1、EMA5 中 PA6 之 α -transition 與 HDPE 之 α -transition 亦有合二為一之趨勢，此乃因 HDPE-g-MAH-g-PA6 提高了 HDPE 與 PA6 摻合系統之相容性。

(八)、EMSA 系列

由圖 6-8c，EMSA1、EMSA5 中 PA6 之 α -transition 與 HDPE 之 α -transition 有合二為一之趨勢，此乃因 HDPE-g-MS-g-PA6 提高了 HDPE 與 PA6 摻合系統之相容性。

結論

本計畫是利用馬林酐與高密度聚乙烯接枝形成相容劑，並利用鈉離子做離子交換之相容劑，並控制其羧酸濃度，來測試不同烴類溶劑的阻隔能力。

馬林酐 (MAH) 及鈉離子中和之馬林酐 (MANA) 可用 NMR 及 FT-IR 鑑定;兩者分別使用融熔法以雙螺桿壓出機接枝反應在 HDPE 之主鏈上，其接枝率可調整在 0.4-1.3 之間，由 FT-IR 之吸收峰面積依據校正曲線鑑定;可由 X-光繞射測量 HDPE 之結晶度因接枝反應而降低幾乎成為分晶態。接枝反應共有 EM，EMS，EN 及 ECO 等四系列。

至於 HDPE/PA 之摻合系統探討，可有 EMA，EMSA，ENAA 及 ECOA 四系列摻合系統，應以 SEM 之觀察確定 HDPE/PA6 經由選擇製備相容劑之參與，發現隨著相容劑中 MAH 之含量增加，HDPE/PA6 之相容界面會模糊。同時亦成功嘗試將 In-situ 的方式將 MAH，HDPE，PA-6 即自由基引發劑 (DCP) 同時加入，經由融熔法的雙螺桿壓出並製片測試，得知此方式 HDPE/PA6 摻合，以此 one-shot 製程，其相容性較兩段式 (先製備相容劑) 加工的方式來得方便，並 HDPE/PA-6 之相容性有明顯改變，(如 SEM 之觀察)，不僅此兩種聚合物的界面的粘著性增加，在 SEM 圖上，很清楚判定其相容性增加。

從 DMTA 之觀察 HDPE/PA-6 摻合之相容劑，造成儲能模數下降，這可能是摻合聚合物產生部分交聯的效果。在熱重分析(TGA)及膠含量均證明 HDPE/PA-6 與製備之各種相容劑均產生若干程度之交聯效果。在 DSC 之數據證明其兩種聚合物之熔點及 DMTA 之 α -Transition 均有相互靠近的趨勢。

此計畫證明馬林酐接枝 HDPE 及鈉中和之接枝 HDPE 聚合物，具有聚乙烯/改質聚醯胺相容劑的功能。

參考資料

1. "Paint and Surface Coatings" ed. by R. Lambourne, Ellis Horwood, N. Y. 1993
2. "Surface Coating-Science and Technology" by S. J. Paul, J. Wiley & Sons, N. Y. 1995
3. "Surface Coating" Vol. 2 – Paints and Their Applications, ed. by Oil and Colour Chemists' Association of Australia, Chapman and Hall, London, 1996
4. M. M. C. P. Slinckx and M. F. Danniell, *Surface Coat. Int.*, (2), 65 (1995)
5. U. S. Patent 5,383,965 (1995)
6. "Corrosion Inhibitors" ed. by J. S. Robinson, Noya Dekker Corp., N. Y., 1980
7. C. -T. Lin, P. Lin, M. -W. Hsiao, D. A. Meldrum, and F. L. Martin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 12 (1992)
8. U. S. Patent 5,322,870 (1994)
9. U. S. Patent 4,508,765 (1992)
10. C. -T. Lin and F. Qvyjt, Proceeding of Coat. Tech. Meeting, San Diago, Ca., 1994
11. "Polymeric Materials for Corrosion Control" ed. by R. A. Dickie, and F. L. Floyd, ACS 322, Washington D. C., 1986

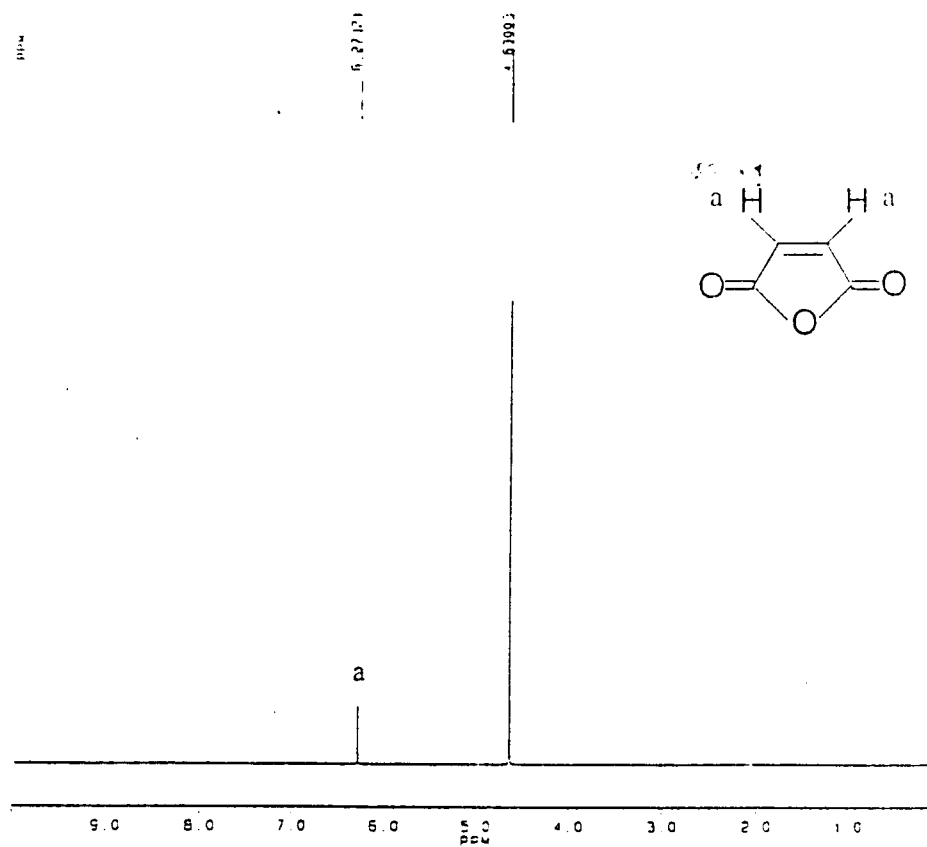


圖 1-1、MAH 單體之 ^1H -NMR 光譜圖

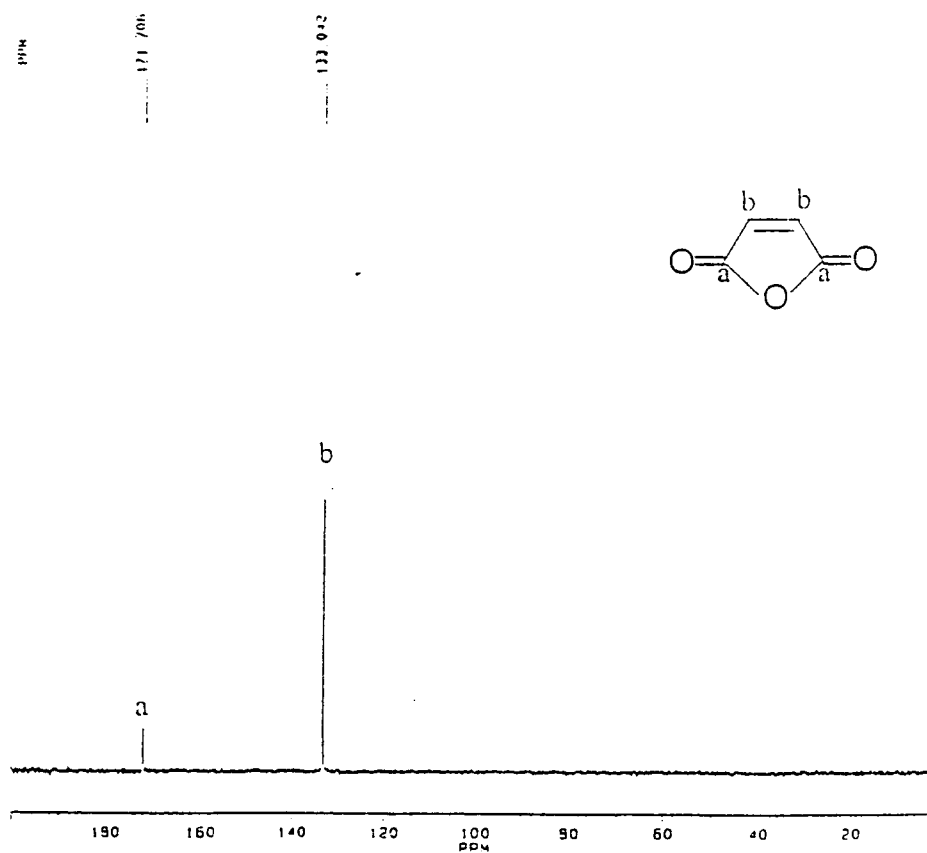


圖 1-2、MAH 單體之 ^{13}C -NMR 光譜圖

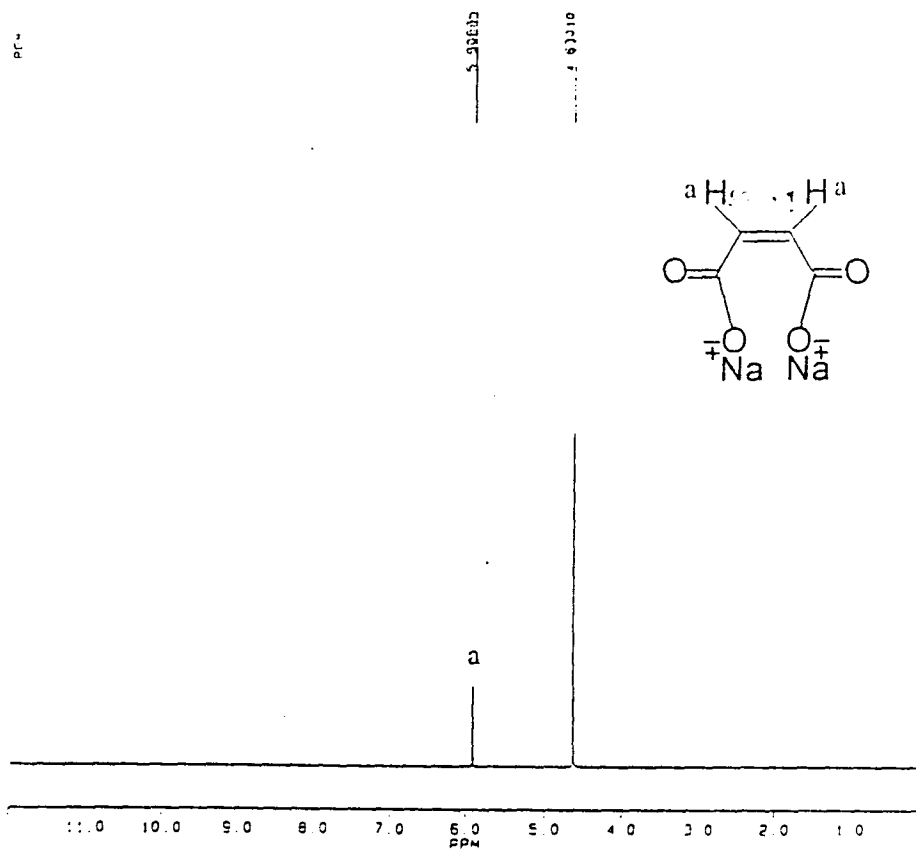


圖 1-3、MANA 單體之 ^1H -NMR 光譜圖

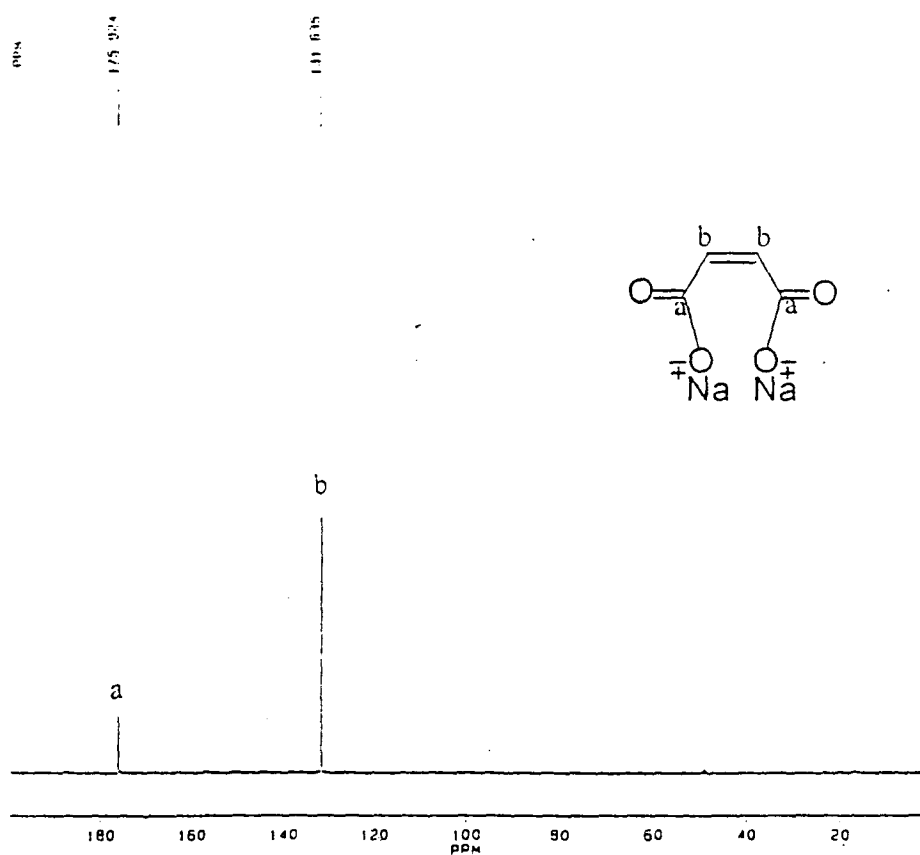


圖 1-4、MANA 單體之 ^{13}C -NMR 光譜圖

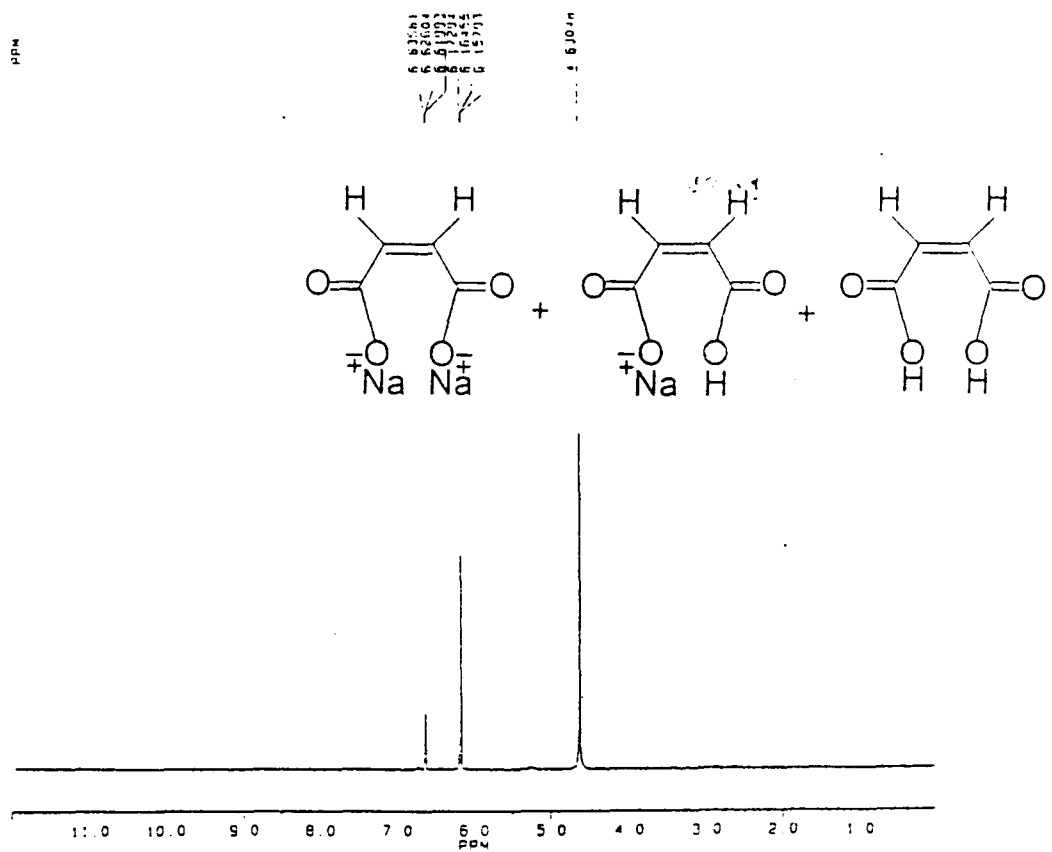


圖 1-5、MANA4 單體之 ¹H-NMR 光譜圖

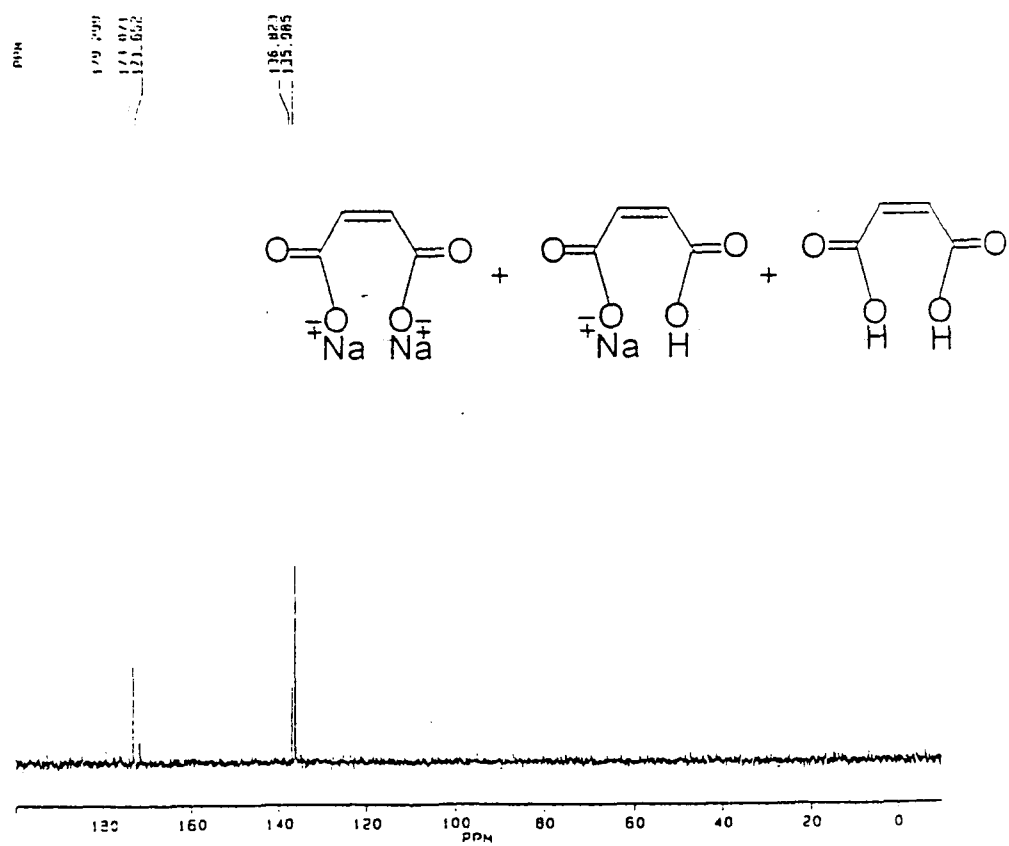


圖 1-6、MANA4 單體之 ¹³C-NMR 光譜圖

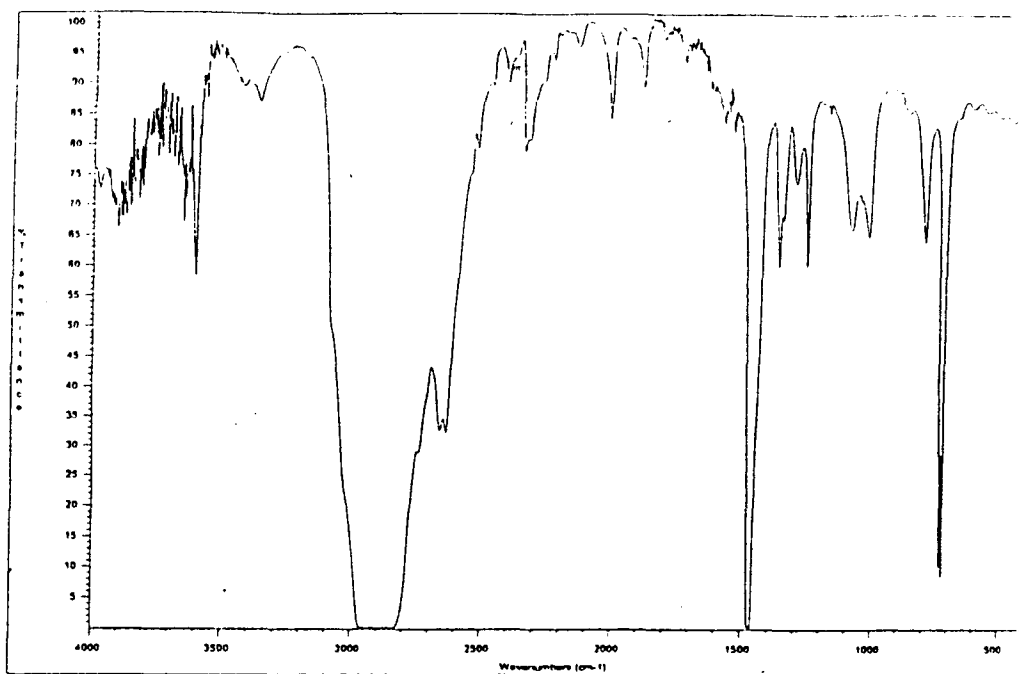


圖 2-1、HDPE 之 FT-IR 光譜圖

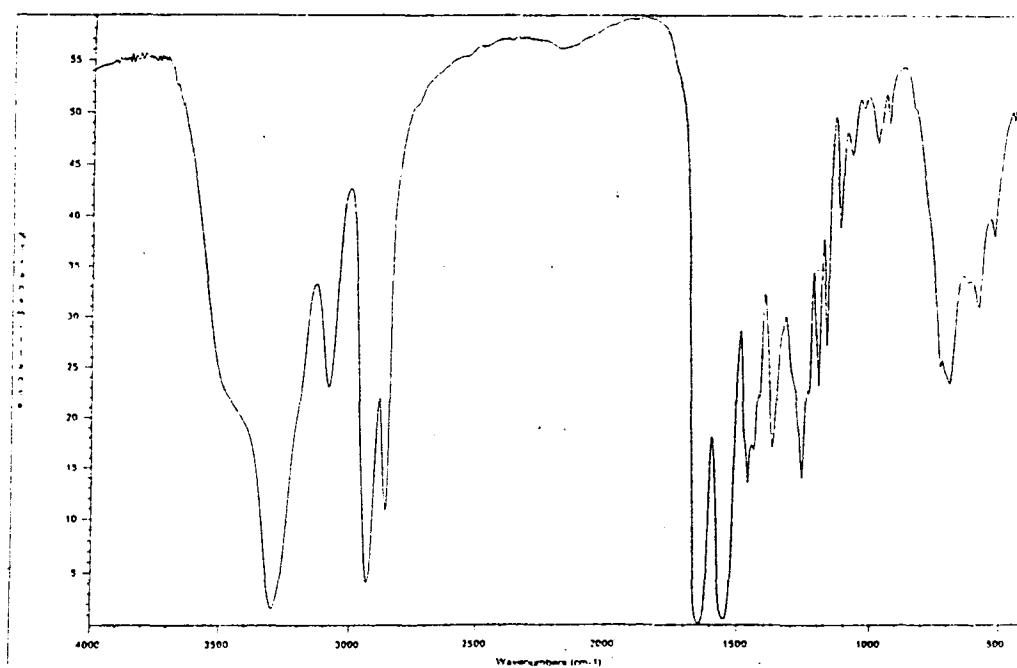


圖 2-2、PA6 之 FT-IR 光譜圖

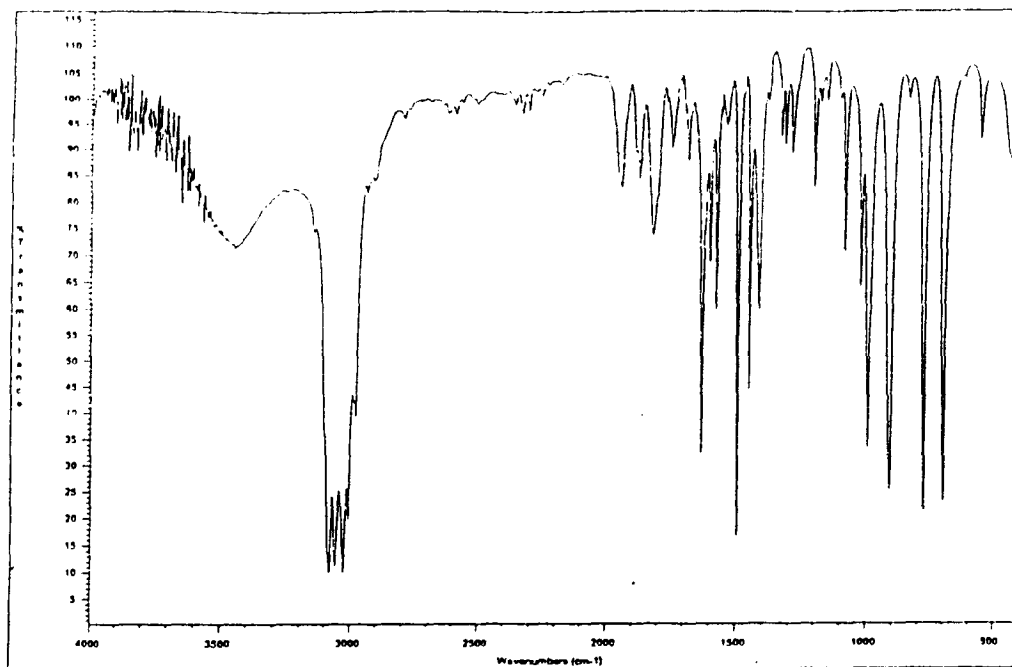


圖 2-3、Styrene 之 FT-IR 光譜圖

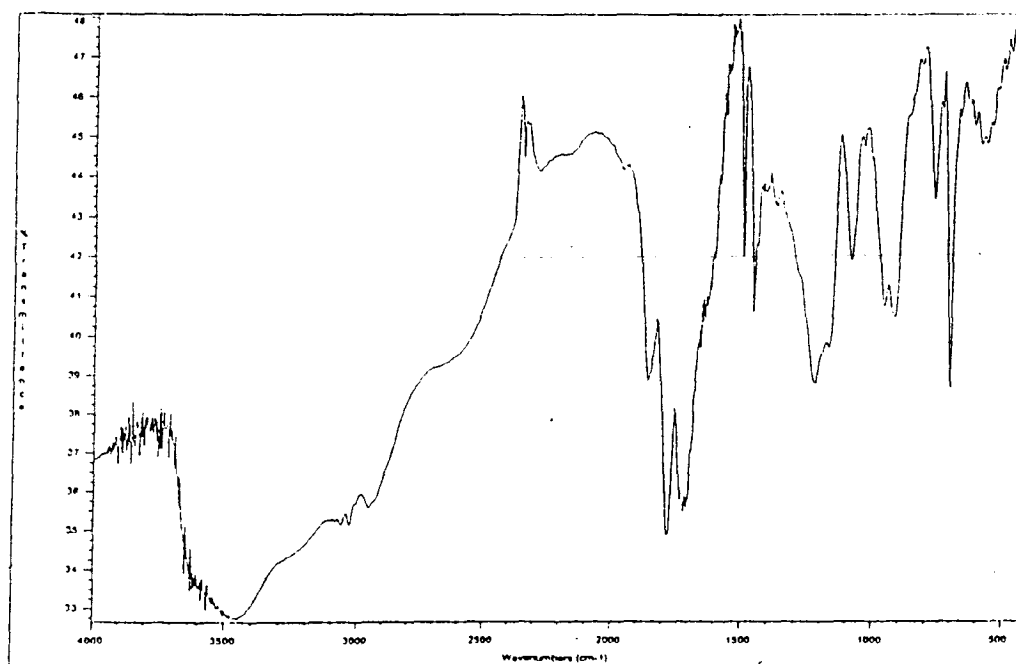


圖 2-4、SMA 之 FT-IR 光譜圖

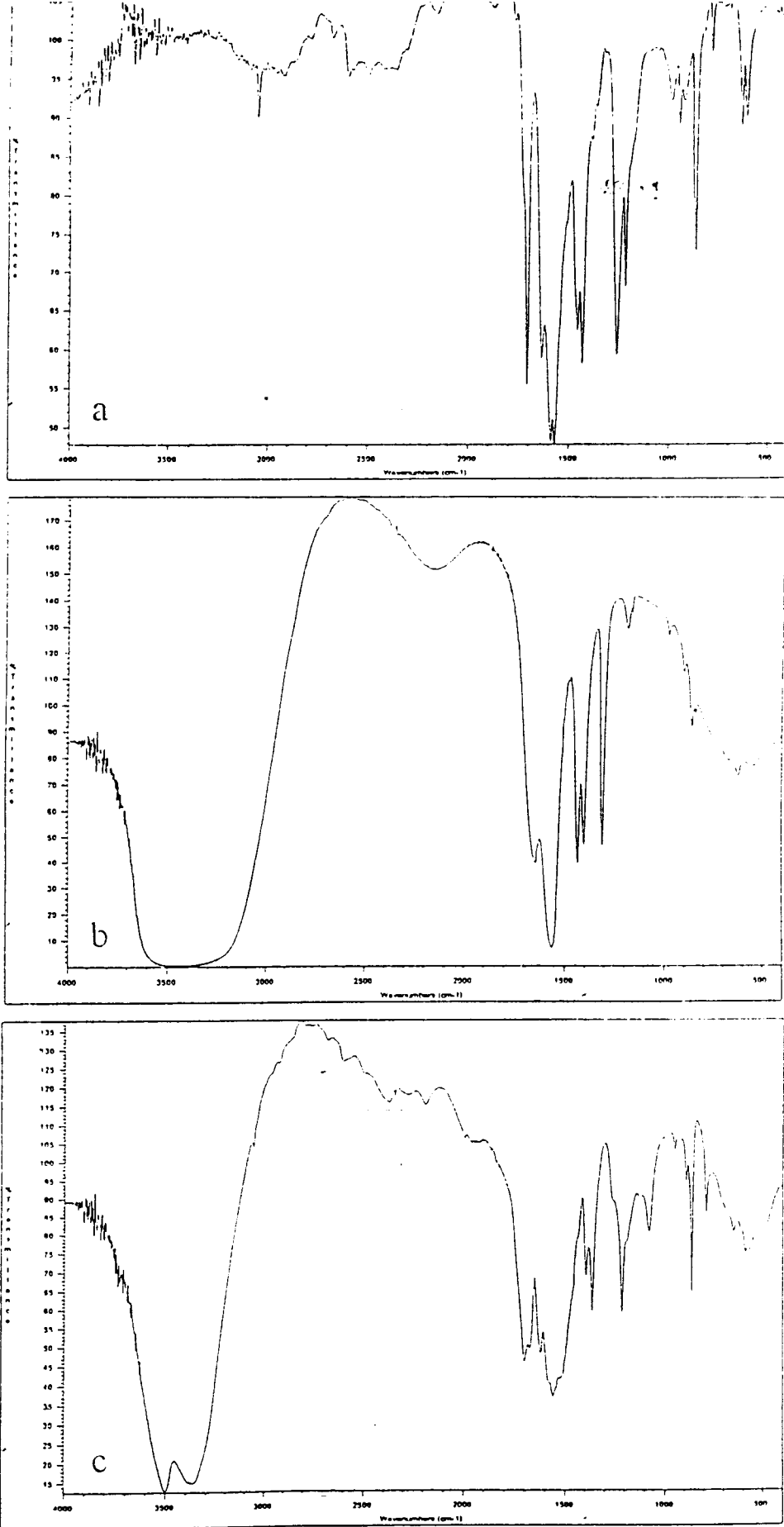


圖 2-5、(a) MAH (b) MANA (c) MANA4 之 FT-IR 光譜圖

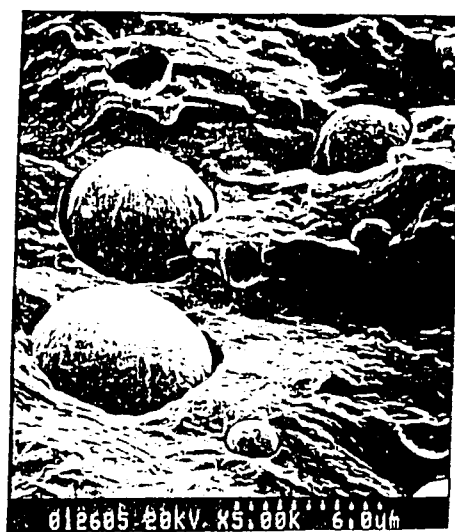
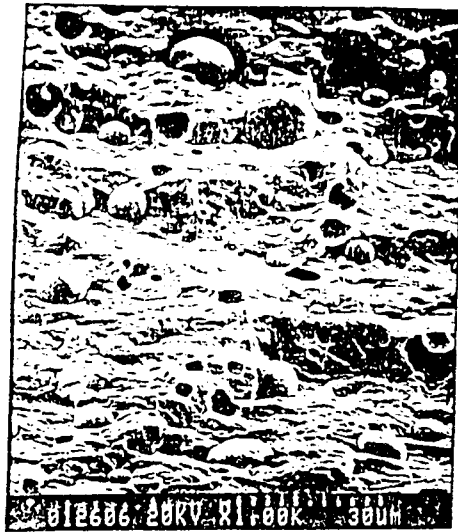


圖 3-1、EA (PE/PA, 9/1) 之 SEM 照片



圖 3-2、EA (PE/PA, 9/1) 以甲酸熱洗後之 SEM 照片



圖 3-3、AN (PA/SMA, 9/1) 之 SEM 照片

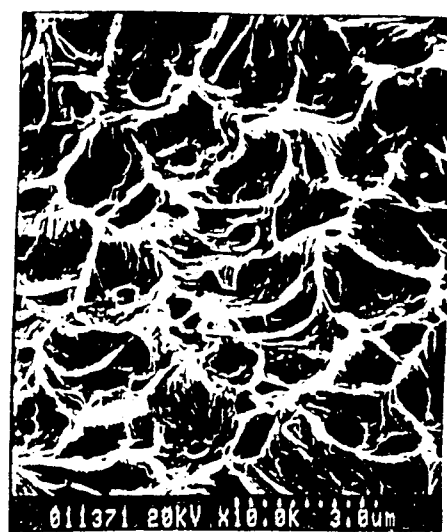
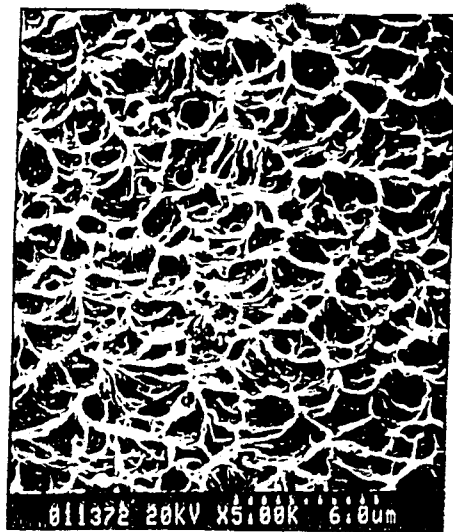
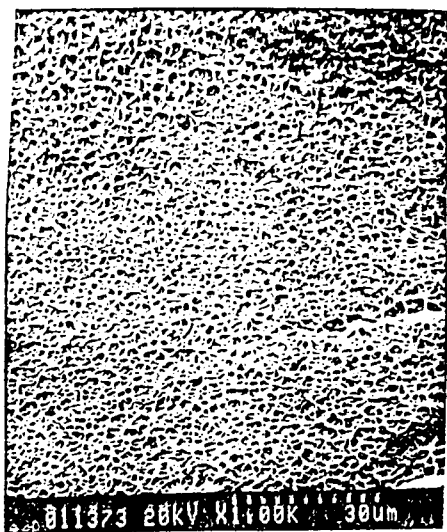


圖 3-4、EMA1 以甲酸熱洗後之 SEM 照片

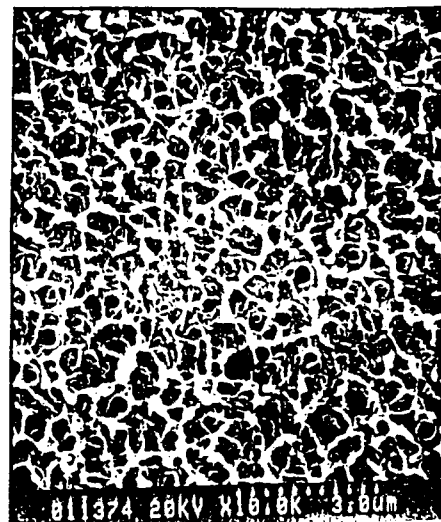
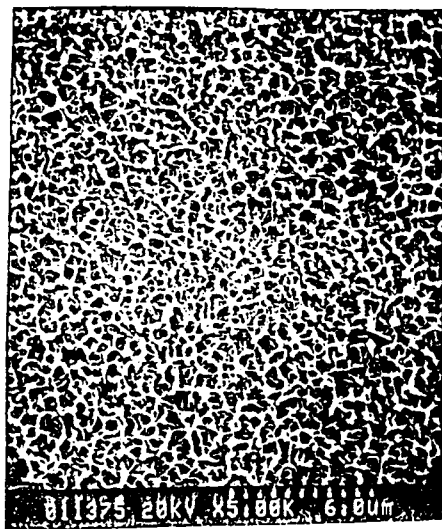
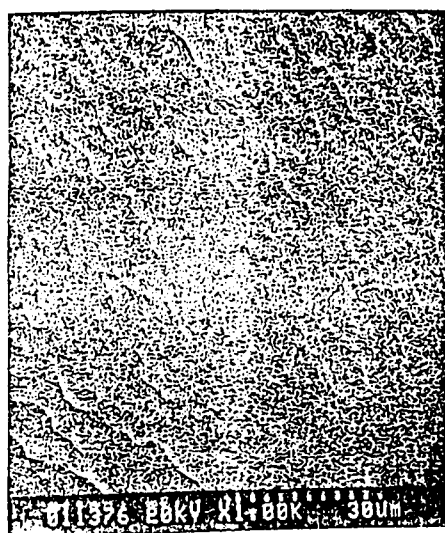


圖 3-5、EMA2 以甲酸熱洗後之 SEM 照片

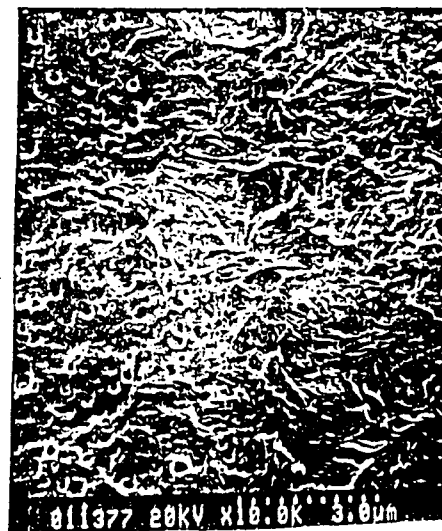
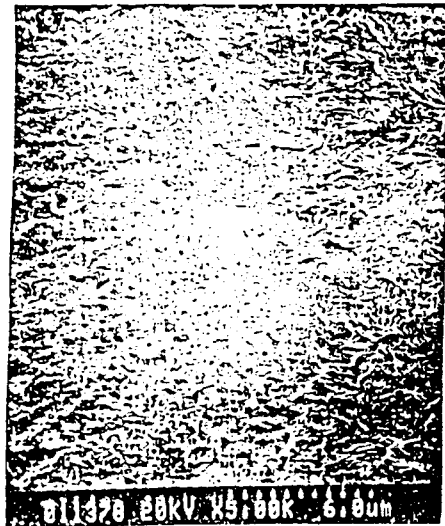
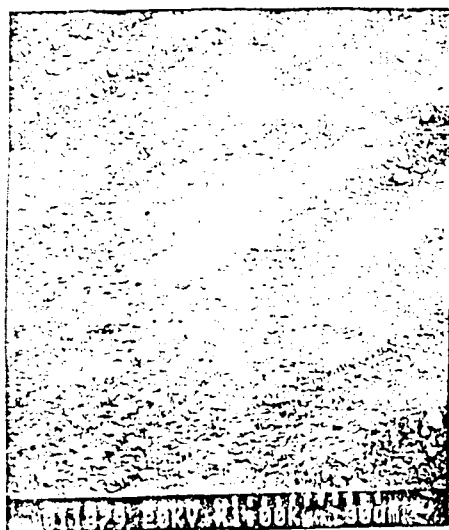


圖 3-6、EMA3 以甲酸熱洗後之 SEM 照片

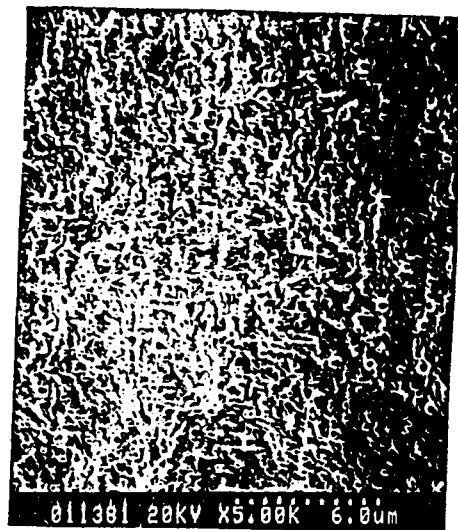
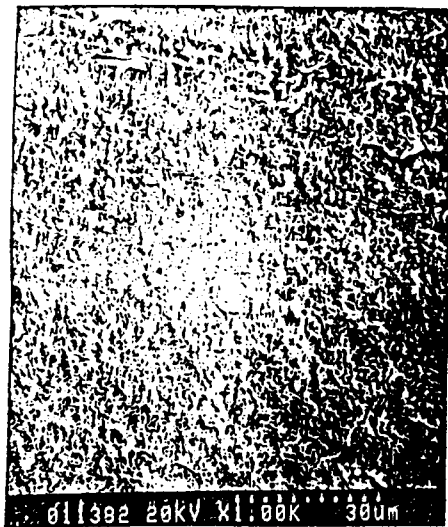


圖 3-7、EMA4 以甲酸熱洗後之 SEM 照片

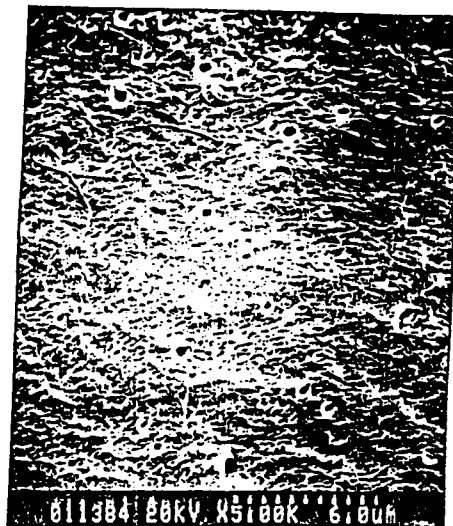
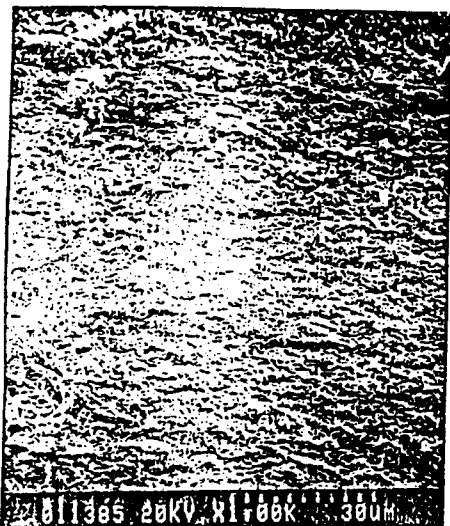


圖 3-8、EMA5 以甲酸熱洗後之 SEM 照片

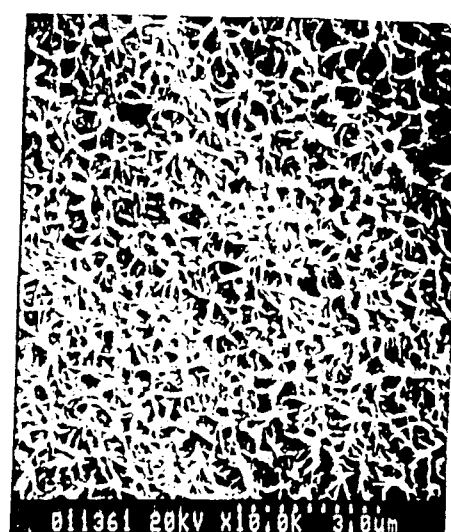
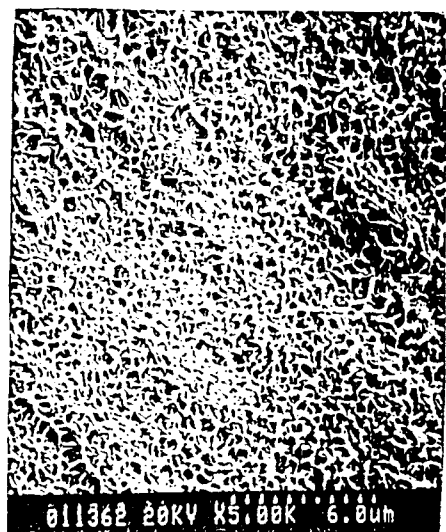


圖 3-9、EMA1 之 SEM 照片

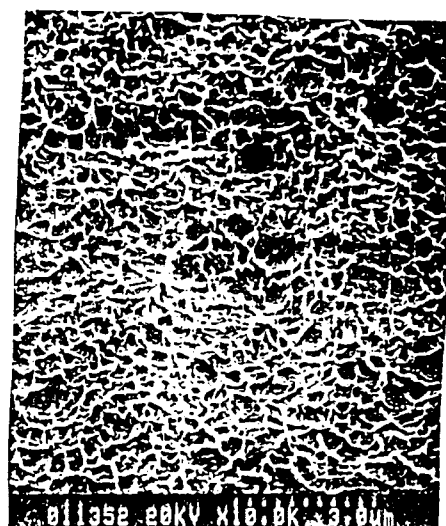
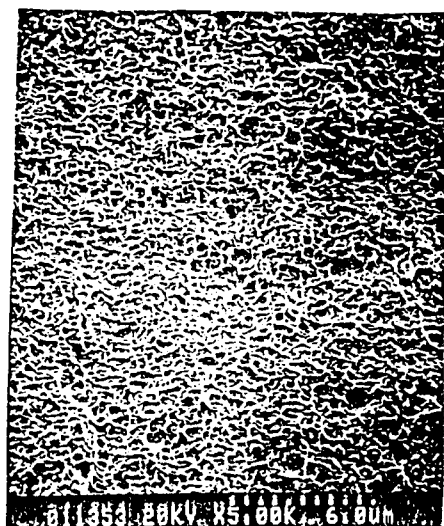
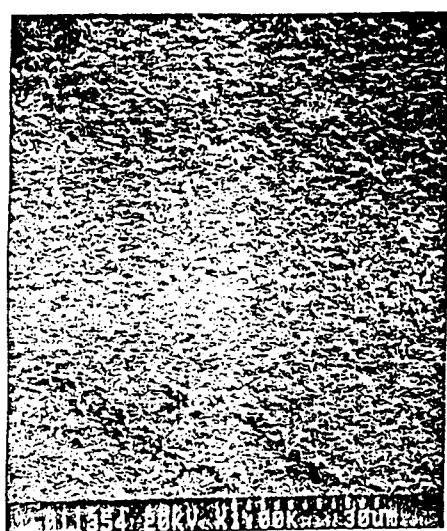


圖 3-10、EMA2 之 SEM 照片

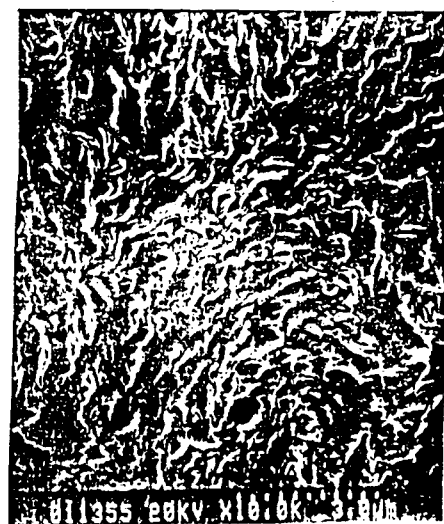
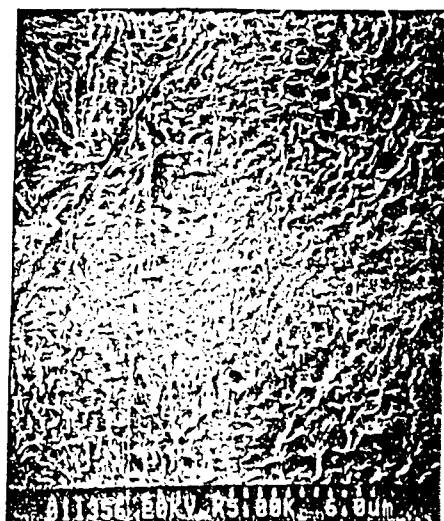
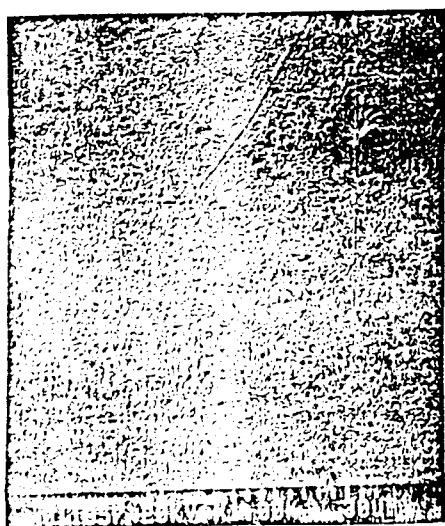


圖 3-11、EMA3 之 SEM 照片

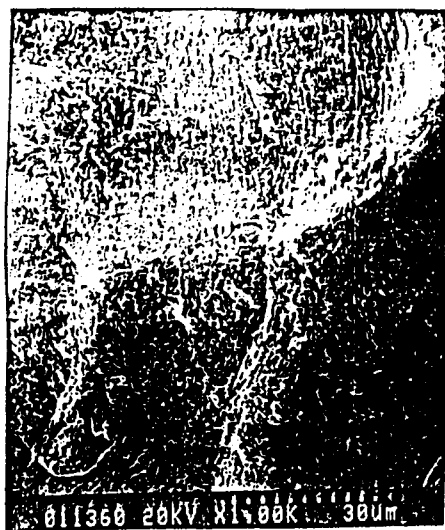


圖 3-12、EMA4 之 SEM 照片

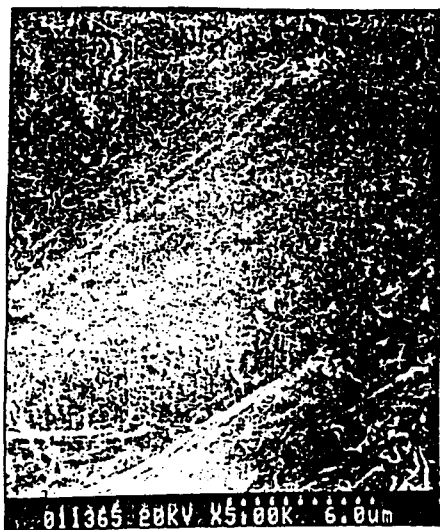


圖 3-13、EMA5 之 SEM 照片

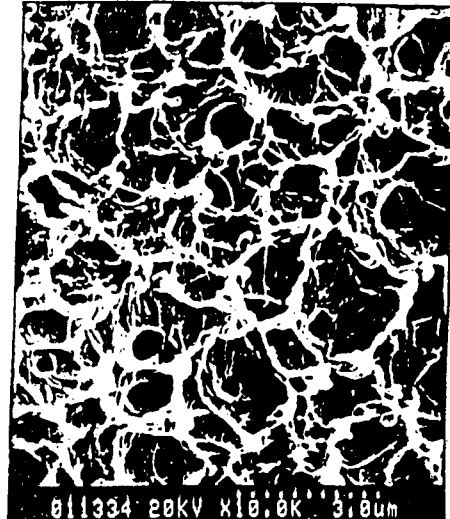
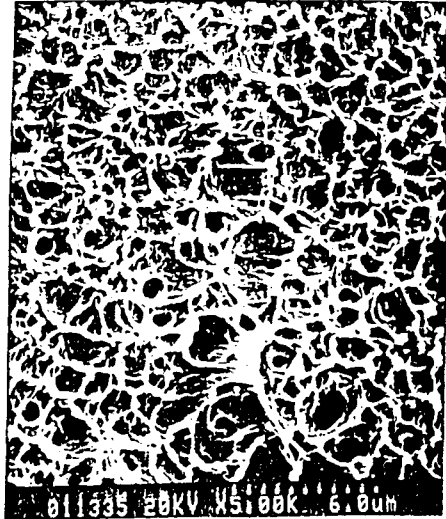


圖 3-14、EMSA1 以甲酸熱洗後之 SEM 照片

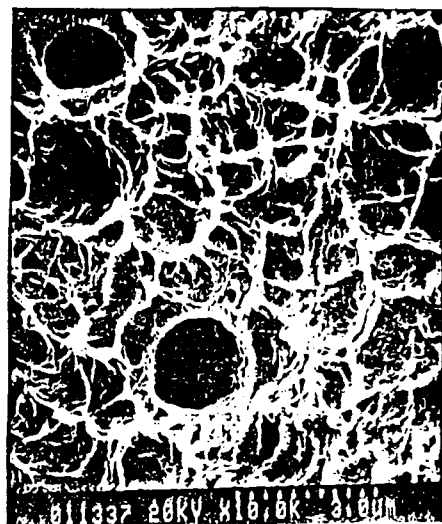
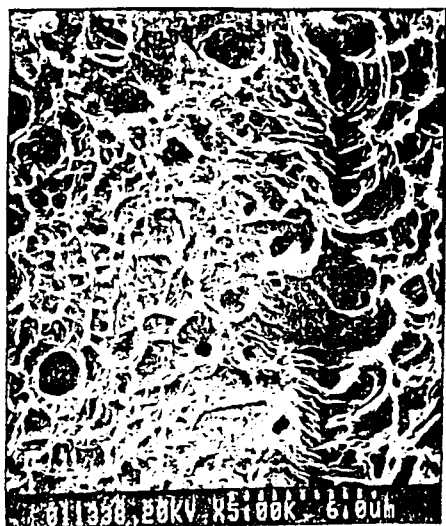


圖 3-15、EMSA2 以甲酸熱洗後之 SEM 照片

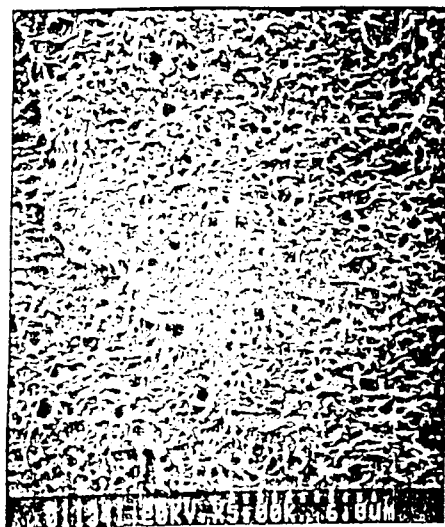


圖 3-16、EMSA3 以甲酸熱洗後之 SEM 照片

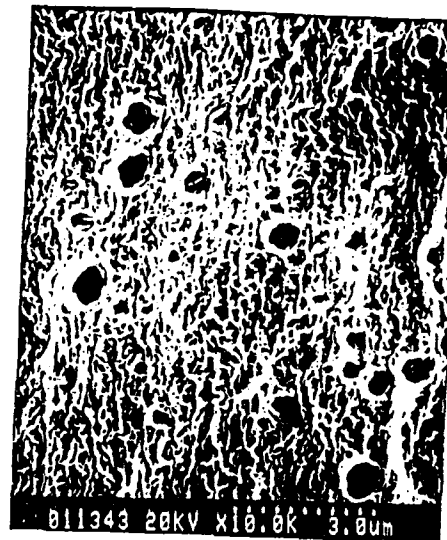
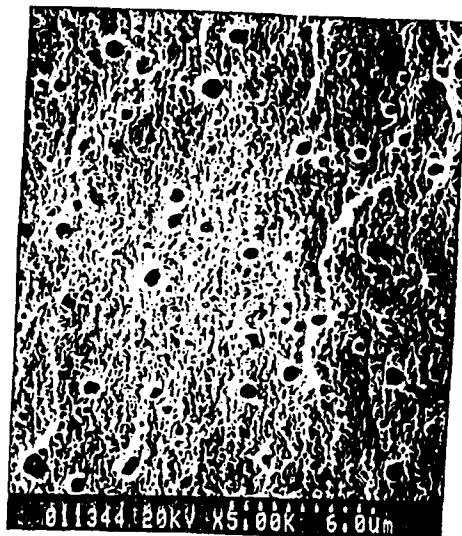
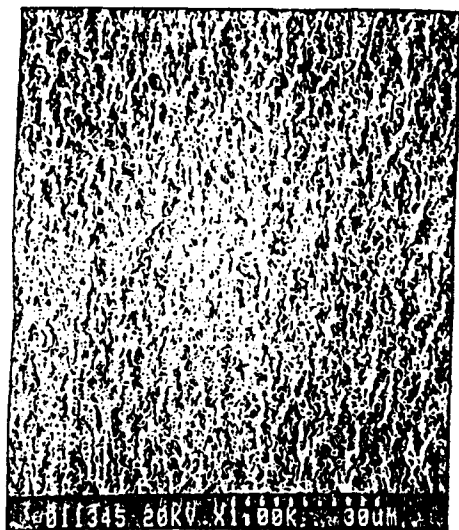


圖 3-17、EMSA4 以甲酸熱洗後之 SEM 照片

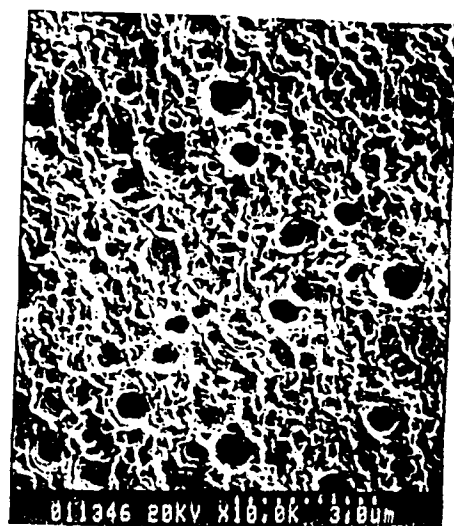
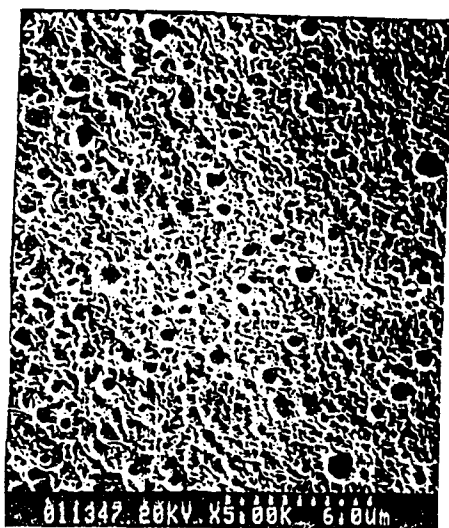
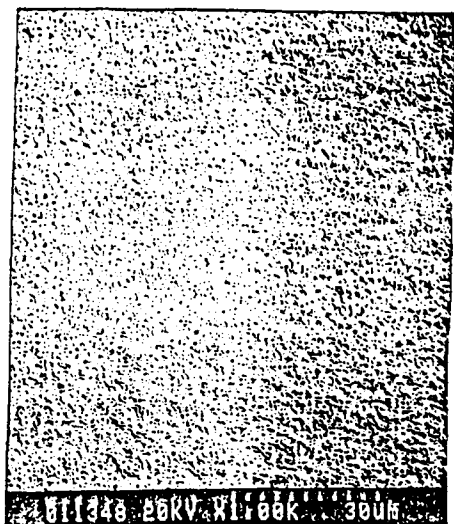


圖 3-18、EMSA5 以甲酸熱洗後之 SEM 照片

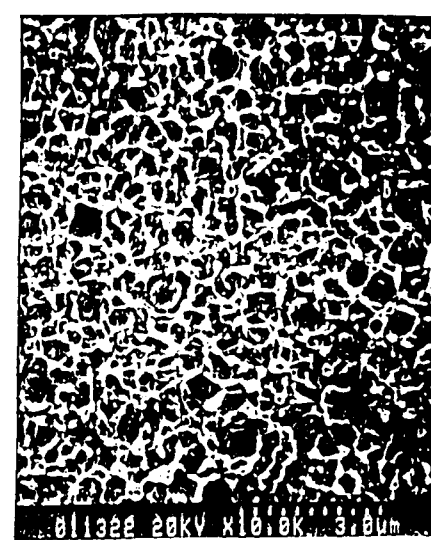
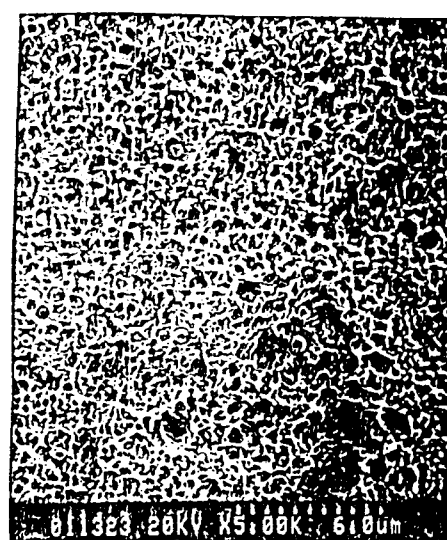
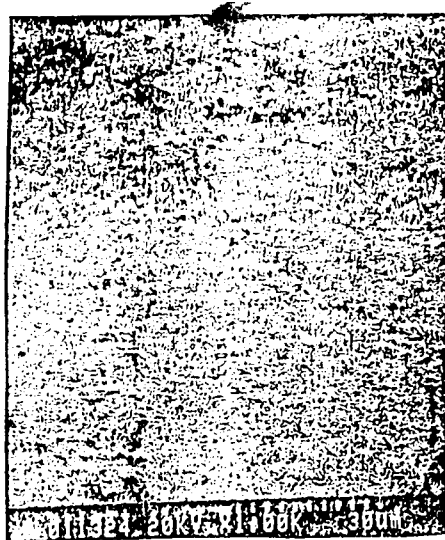


圖 3-19、EMSA1 之 SEM 照片

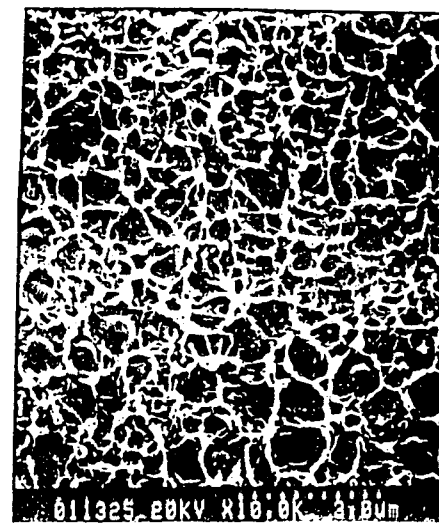
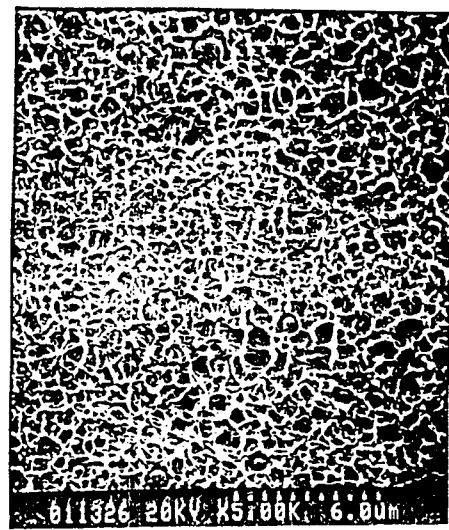
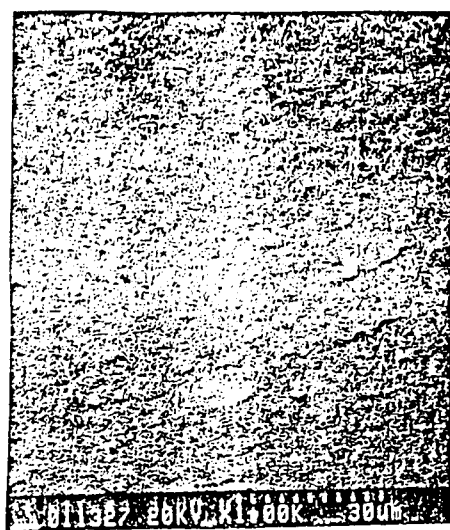


圖 3-20、EMSA2 之 SEM 照片

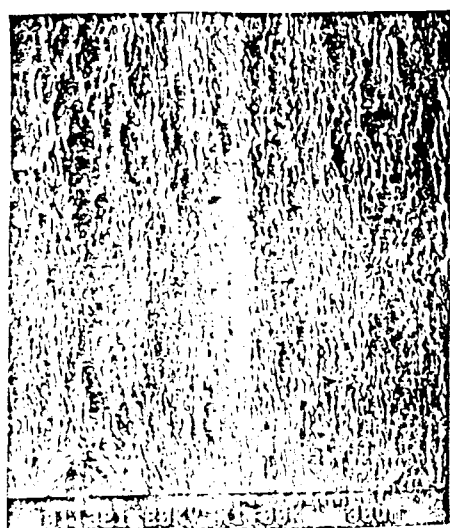


圖 3-21、EMSA3 之 SEM 照片

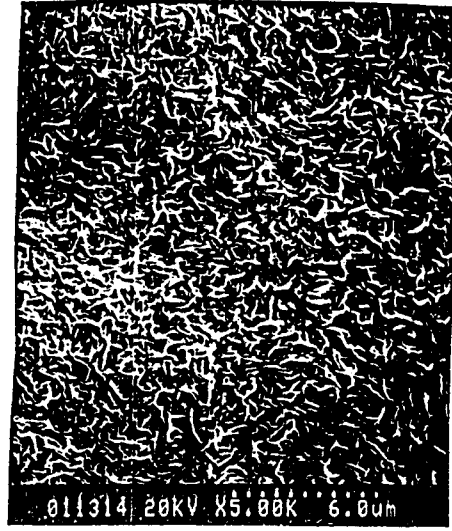


圖 3-22、EMSA4 之 SEM 照片

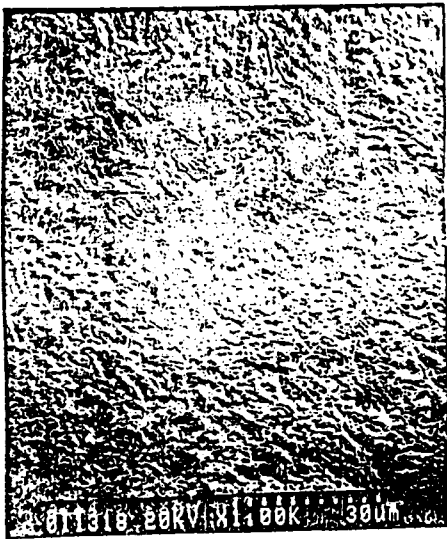


圖 3-23、EMSA5 之 SEM 照片

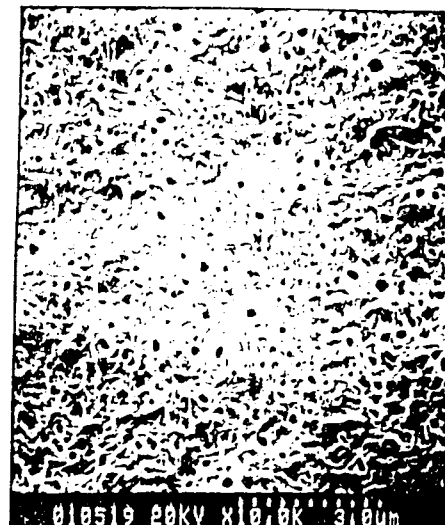
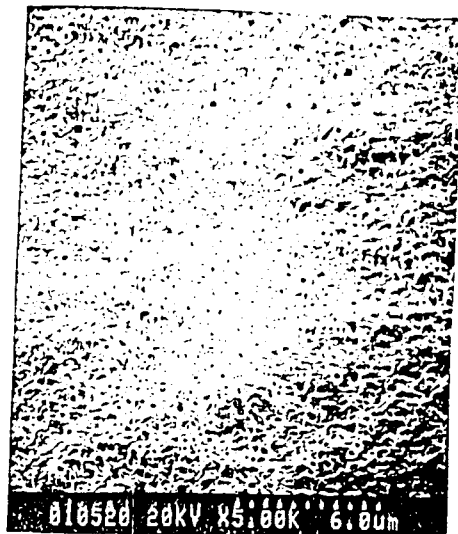
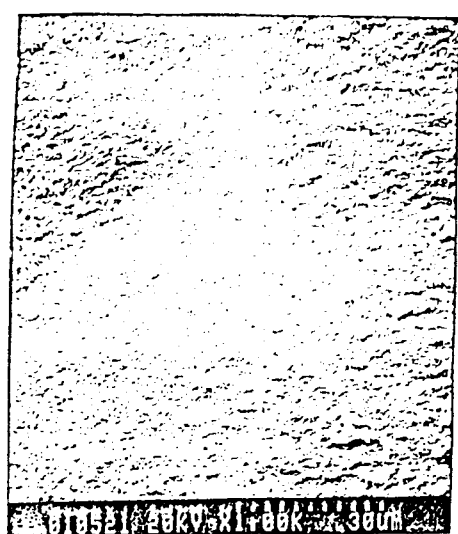


圖 3-24、ENAA1 以甲酸熱洗後之 SEM 照片

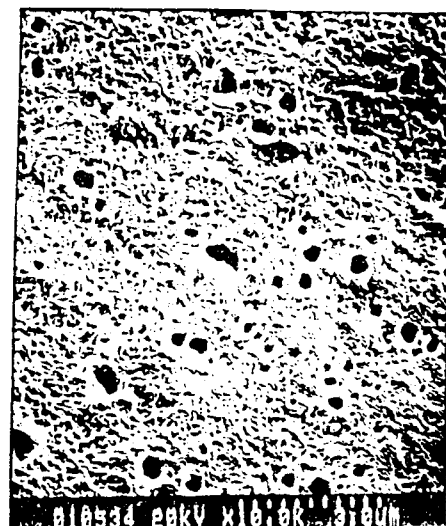
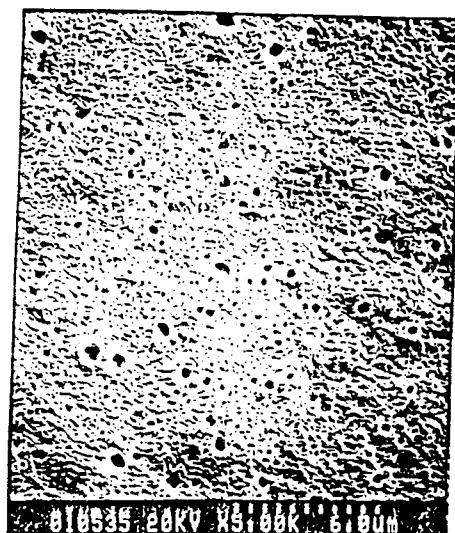
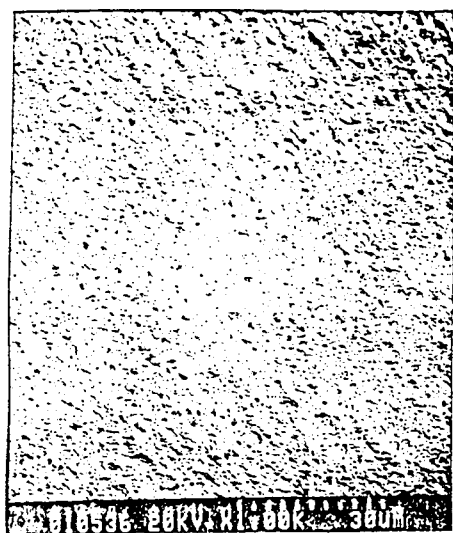


圖 3-25、ENAA2 以甲酸熱洗後之 SEM 照片

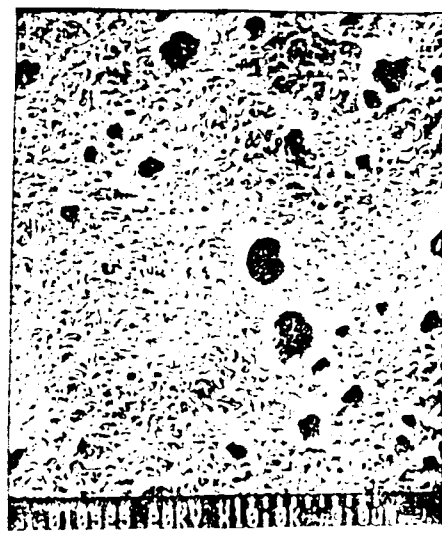
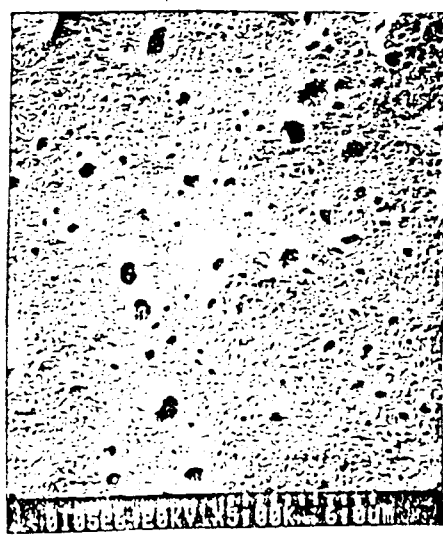
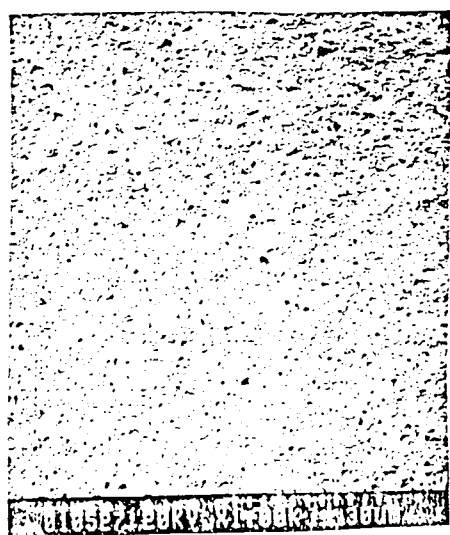


圖 3-26、ENAA3 以甲酸熱洗後之 SEM 照片

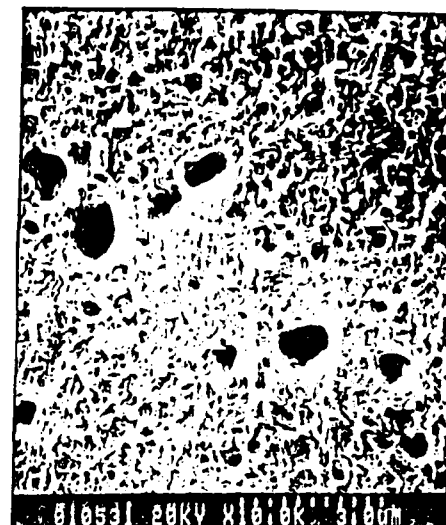
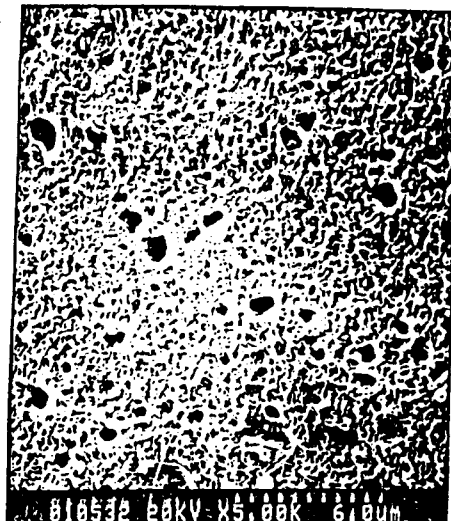
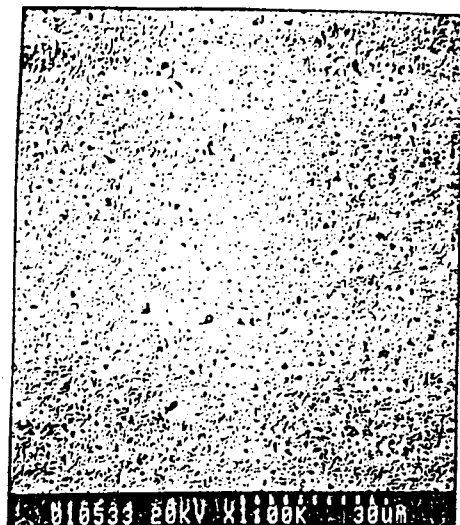


圖 3-27、ENAA4 以甲酸熱洗後之 SEM 照片



圖 3-28、ENAA5 以甲酸熱洗後之 SEM 照片

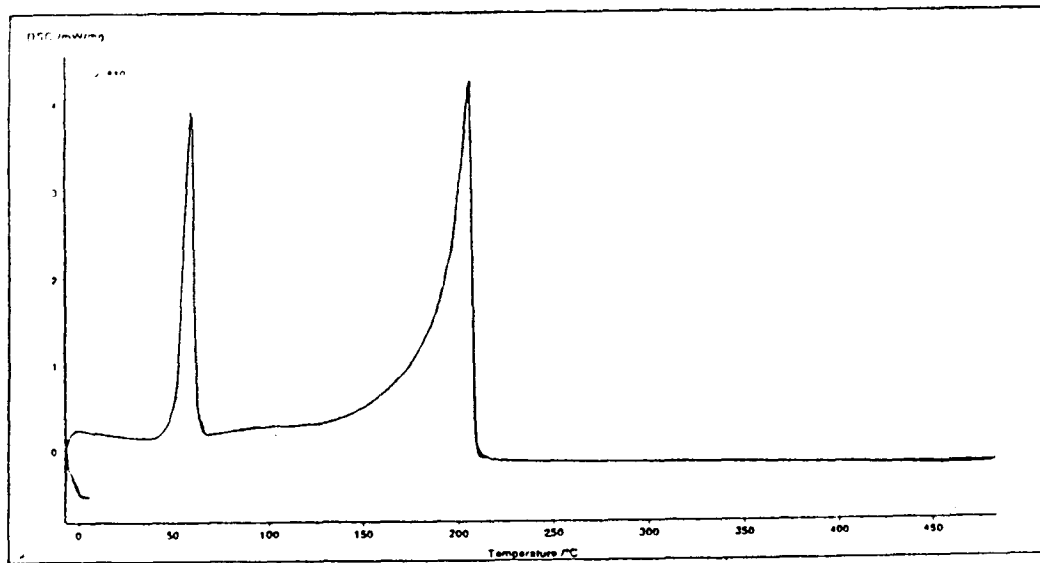


圖 4-1、MAH 單體之 DSC 圖

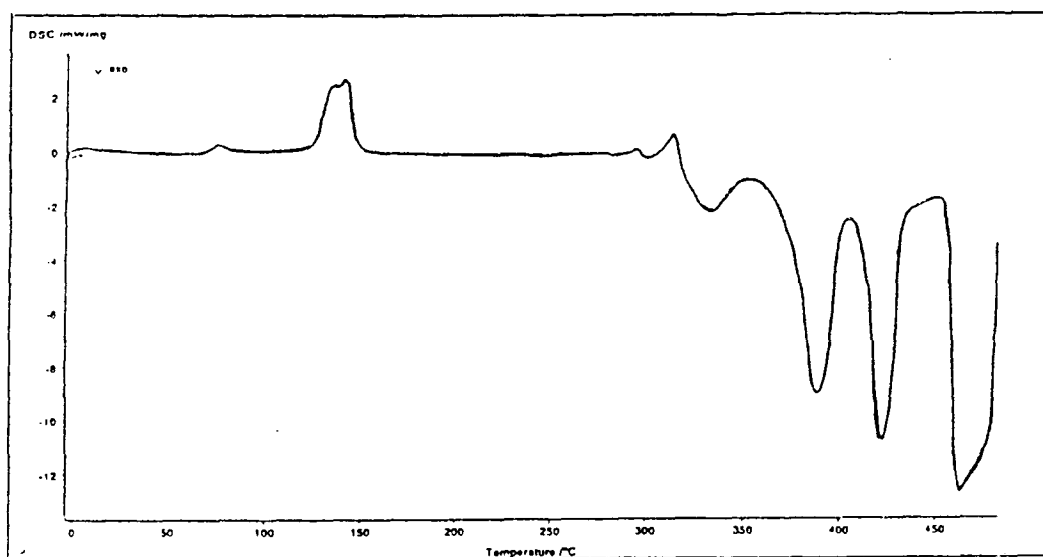


圖 4-2、MANA 單體之 DSC 圖

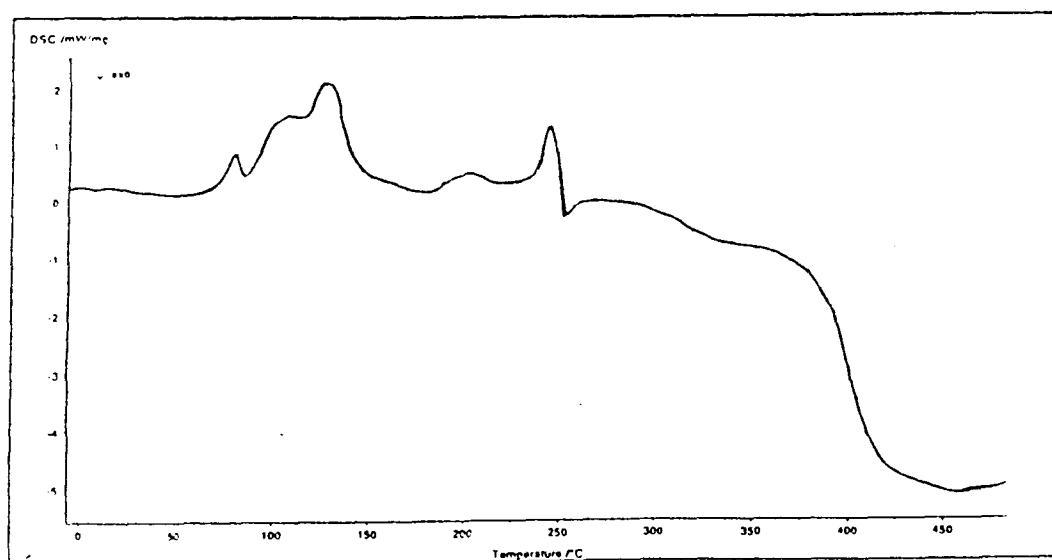


圖 4-3、MANA4 單體之 DSC 圖

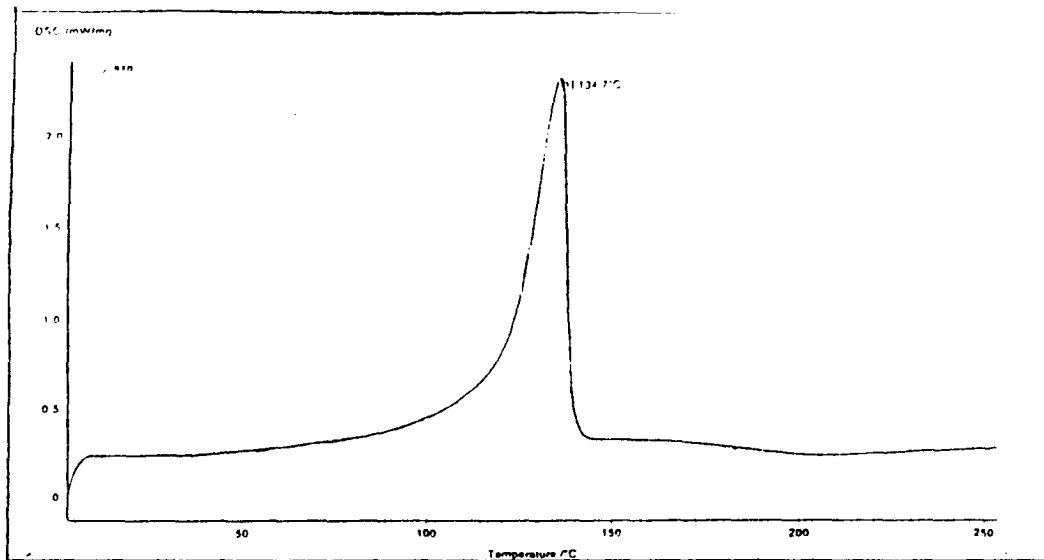


圖 4-4、HDPE 之 DSC 圖

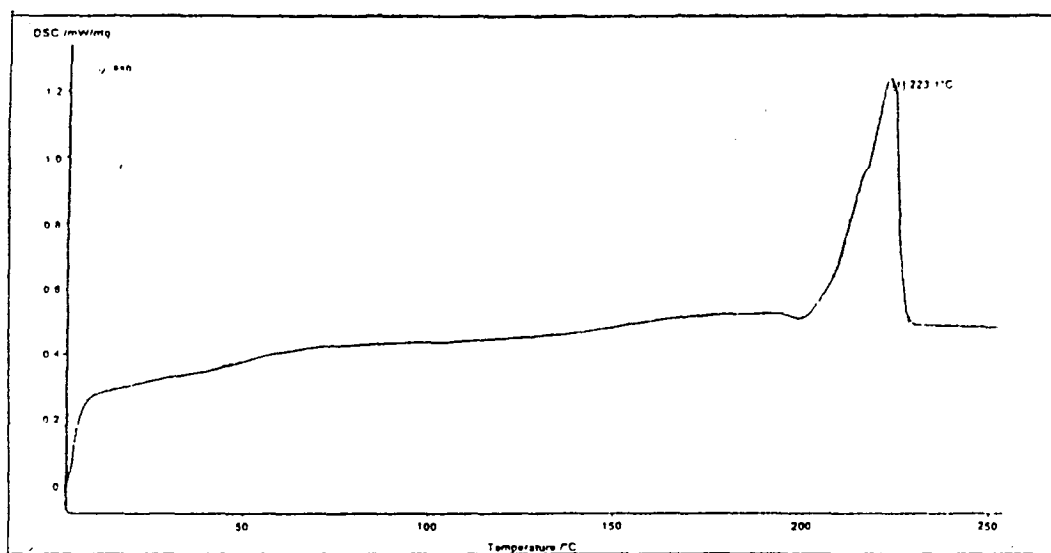


圖 4-5、PA6 之 DSC 圖

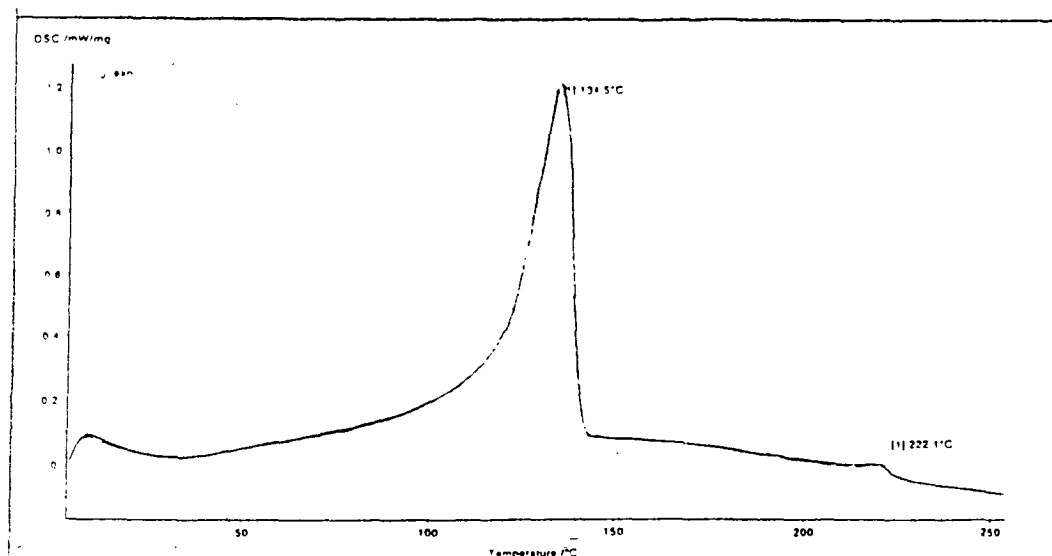


圖 4-6、EA (PE/PA, 9/1) 之 DSC 圖

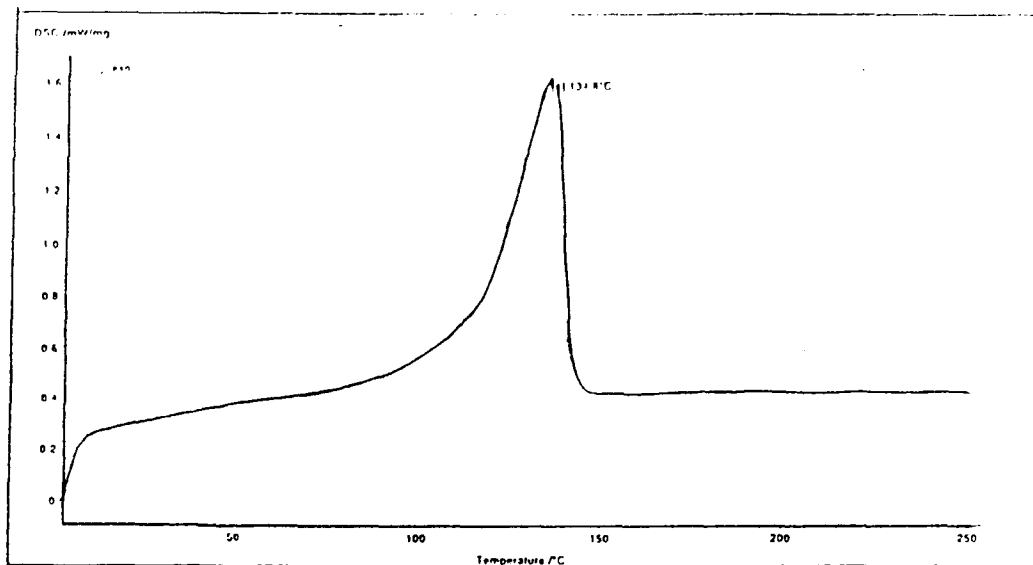


圖 4-7、EMI 之 DSC 圖

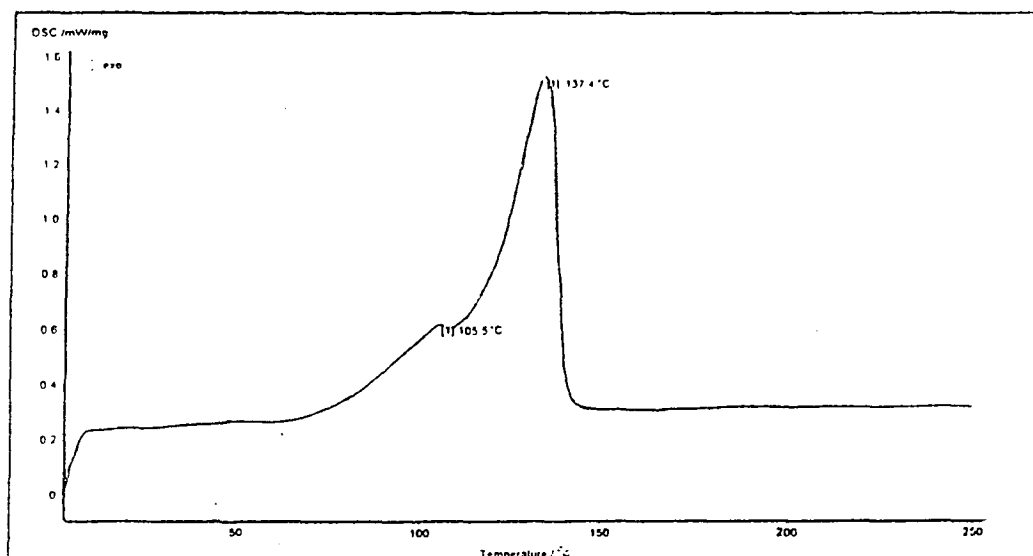


圖 4-8、EMSI 之 DSC 圖

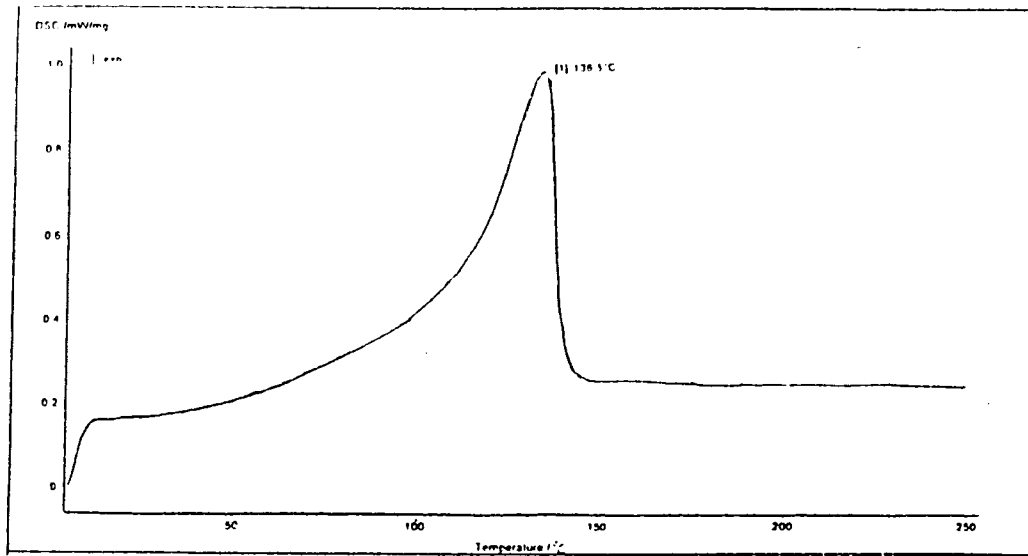


圖 4-9、EN1 之 DSC 圖

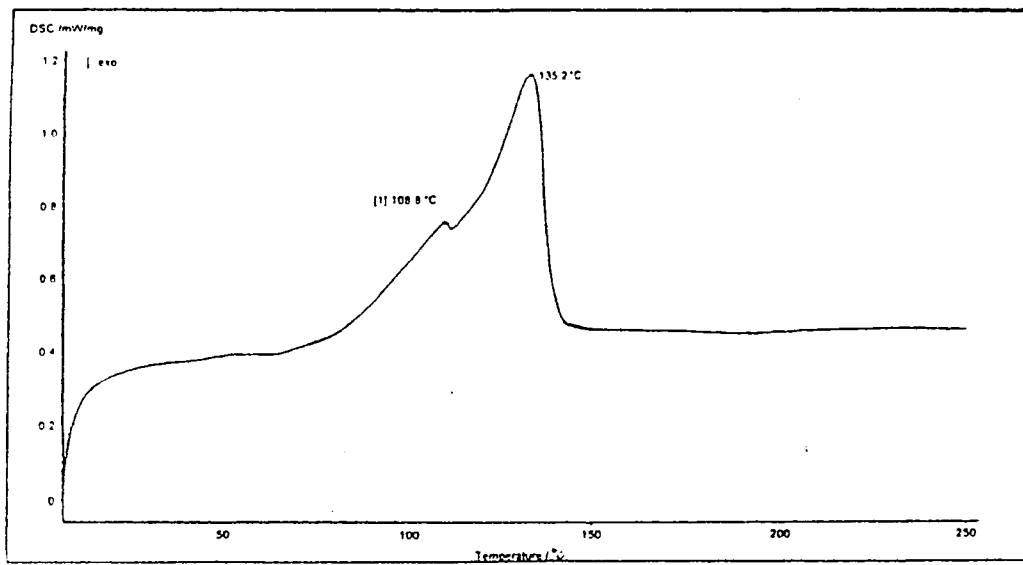


圖 4-10、ECO1 之 DSC 圖

I (cps)

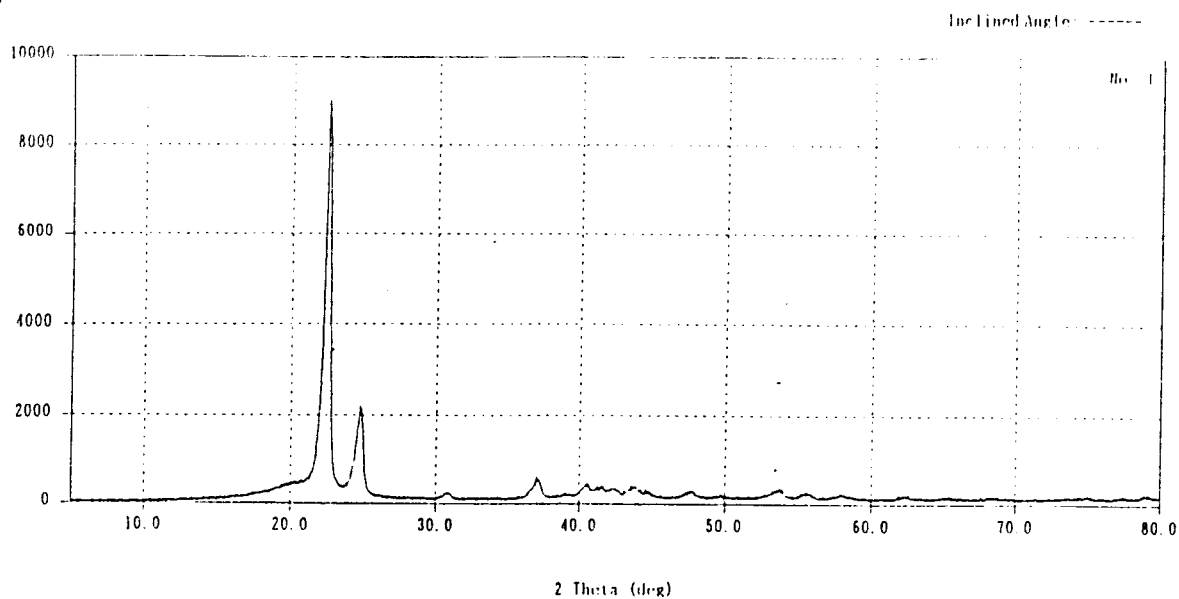


圖 5-1、XHDPE 之 XRD 圖

I (cps)

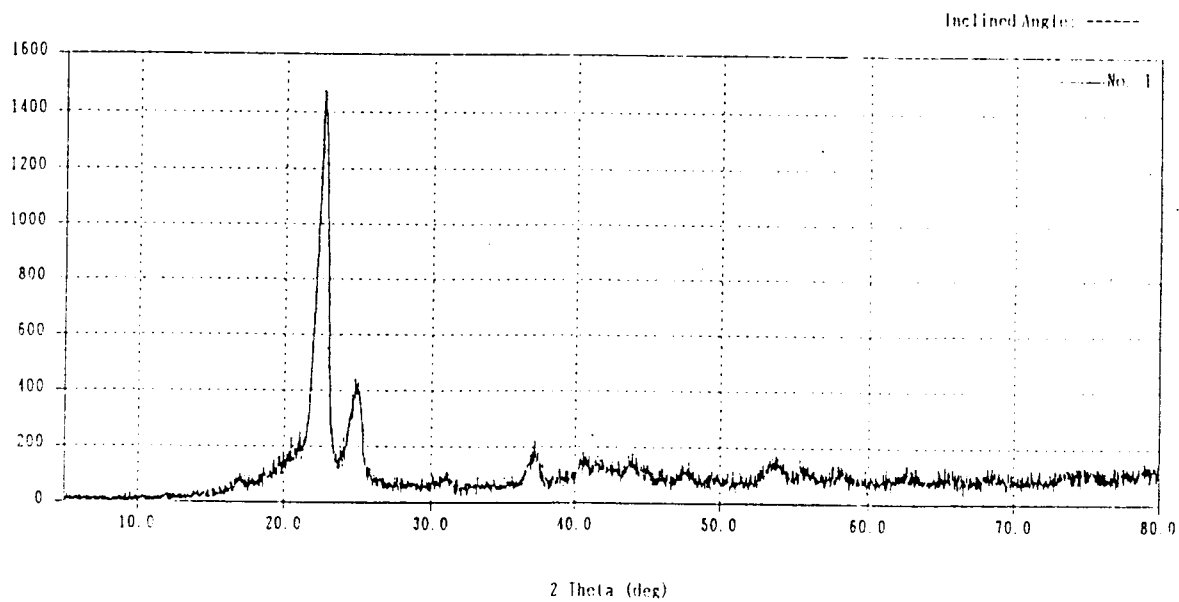


圖 5-2、HDPE 之 XRD 圖

I (cps)

Inclined Angle: -----

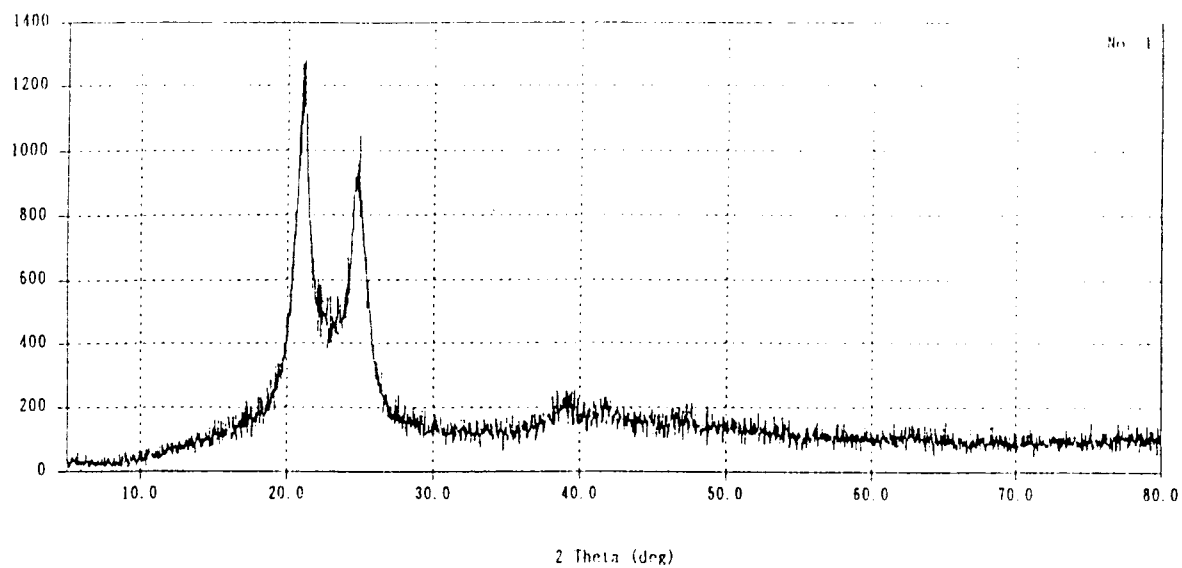


圖 5-3、XPA6 之 XRD 圖

I (cps)

Inclined Angle: -----

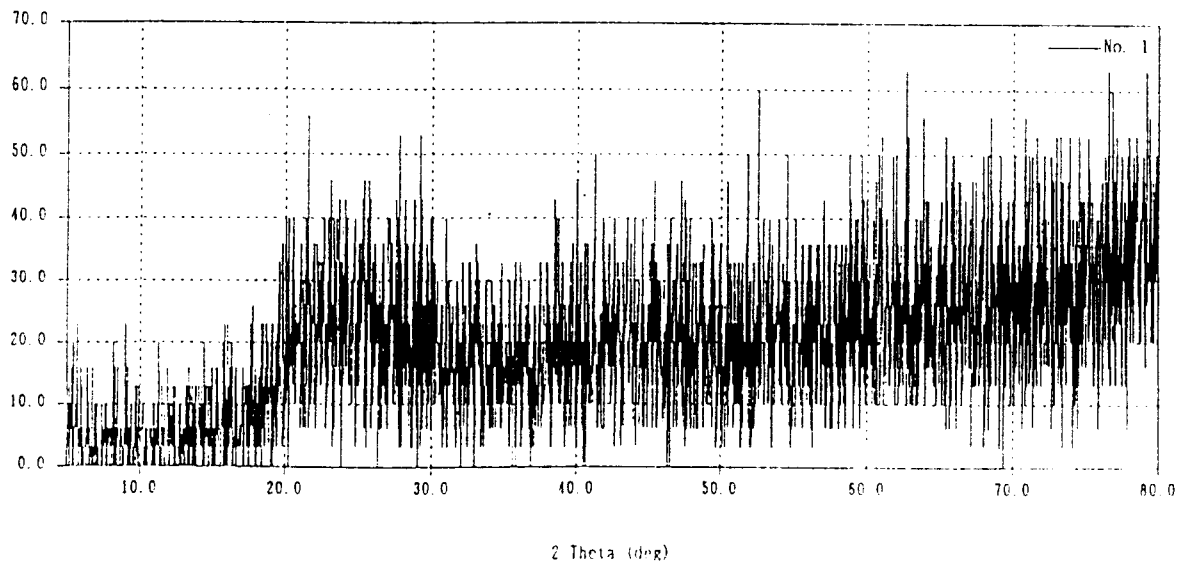


圖 5-4、PA6 之 XRD 圖

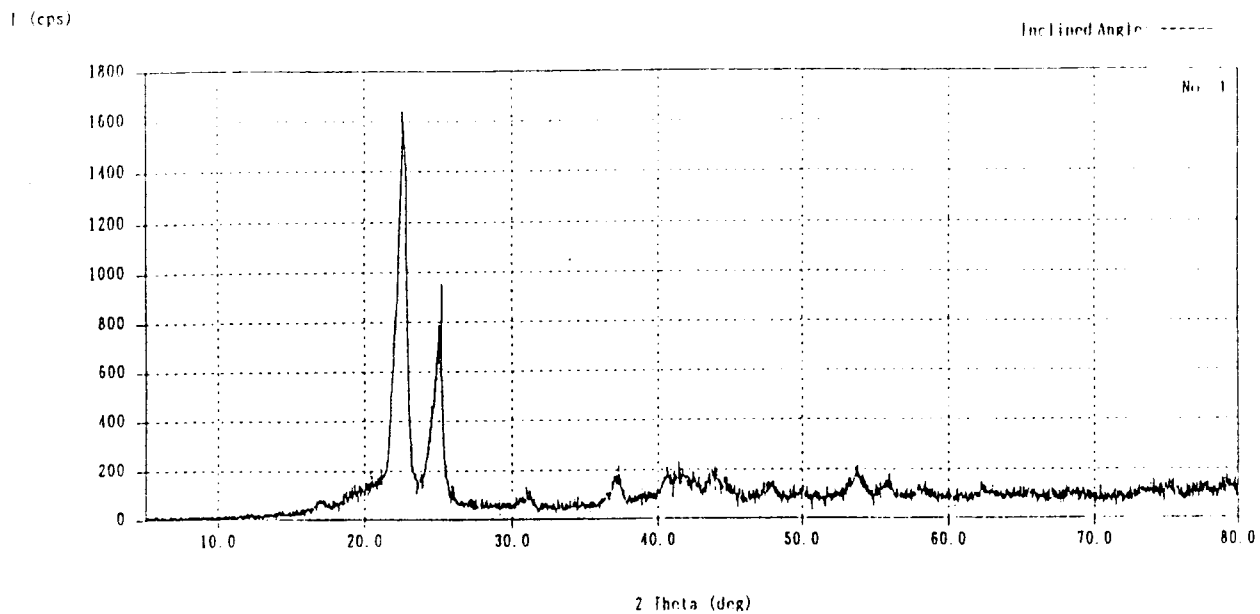


圖 5-5、XEA 之 XRD 圖

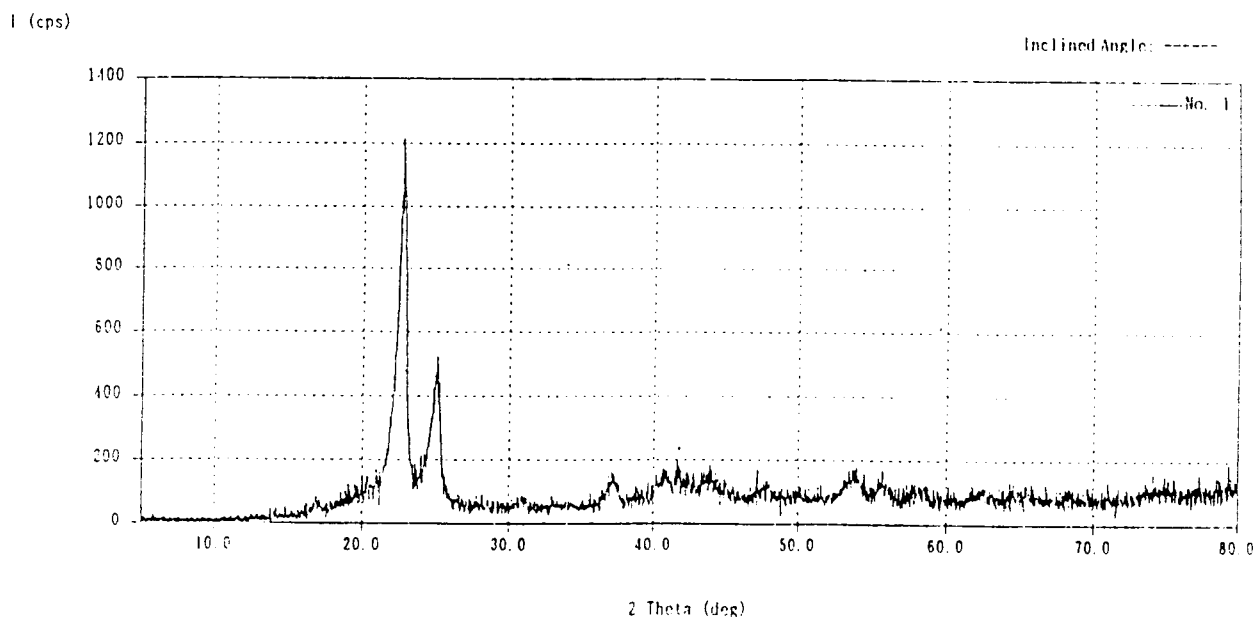


圖 5-6、EA 之 XRD 圖

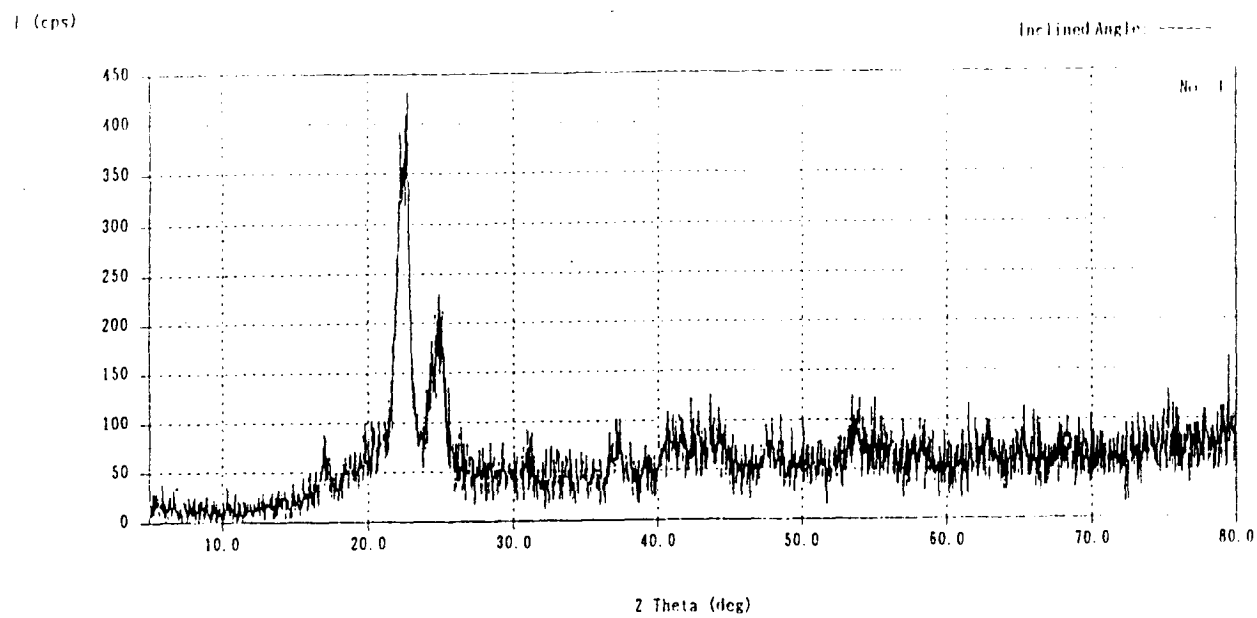


圖 5-7、XEMI 之 XRD 圖

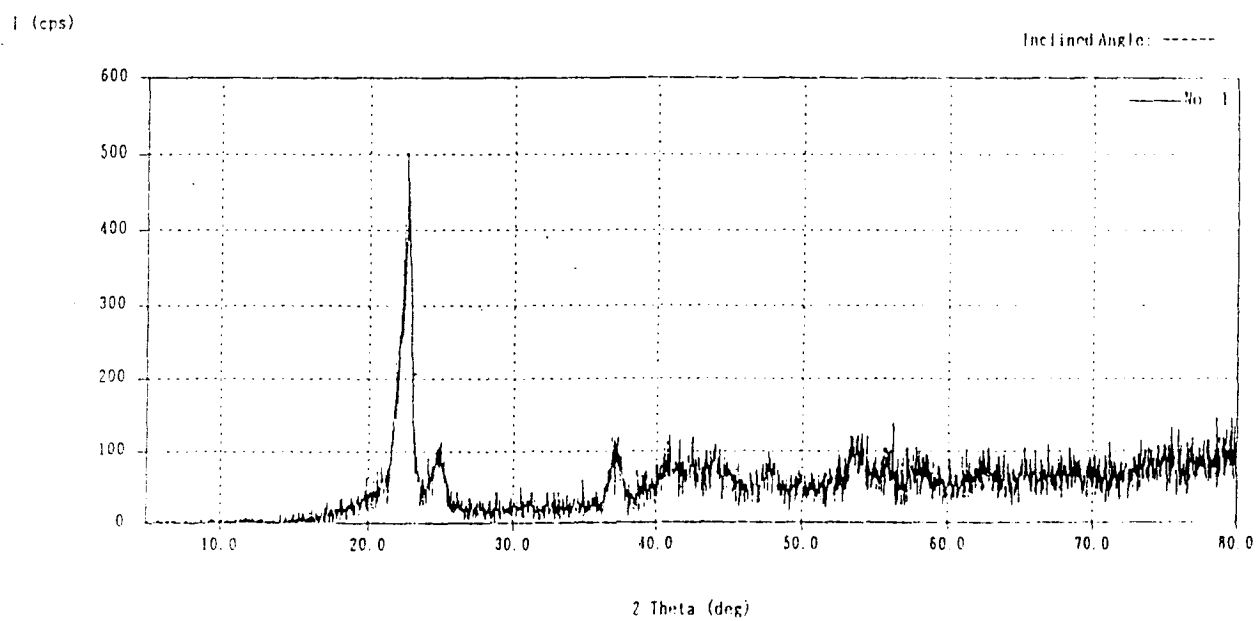


圖 5-8、EMI 之 XRD 圖

I (cps)

Inclined Angle: -----

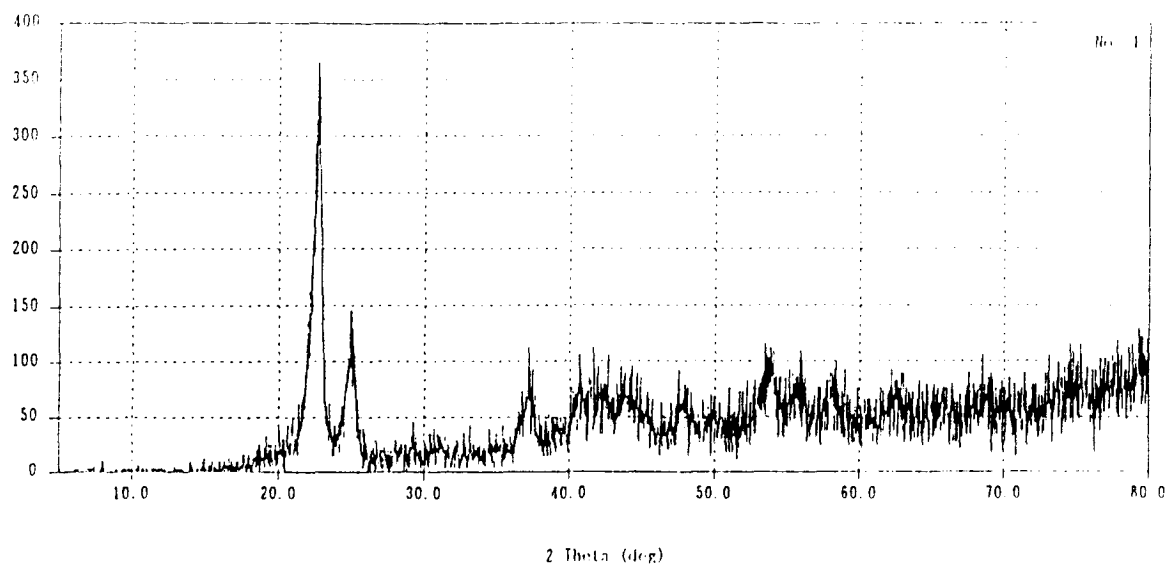


圖 5-9、EM2 之 XRD 圖

I (cps)

Inclined Angle: -----

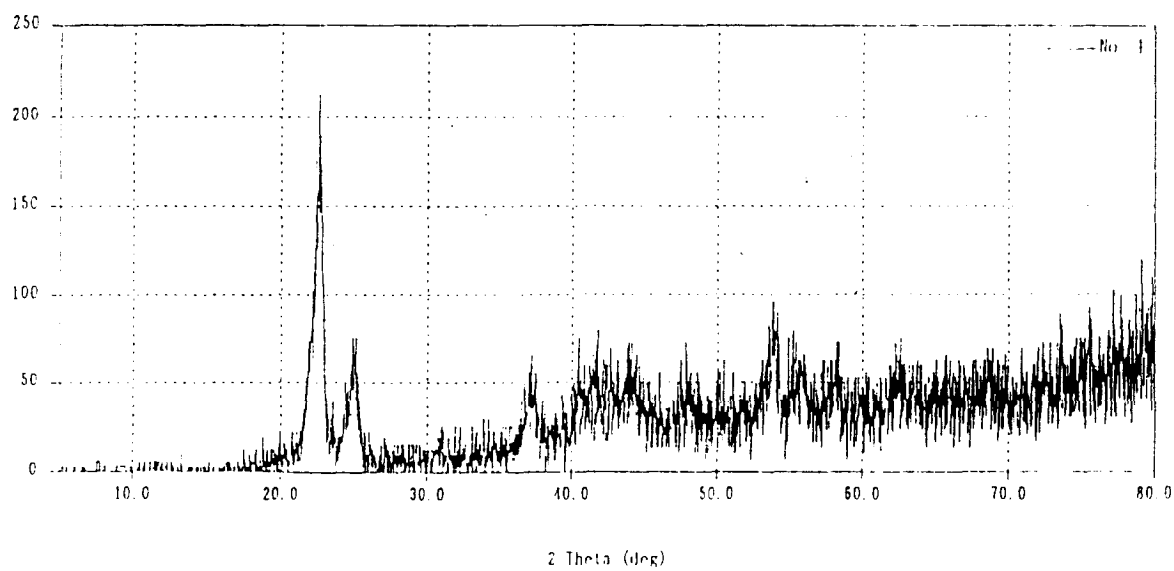
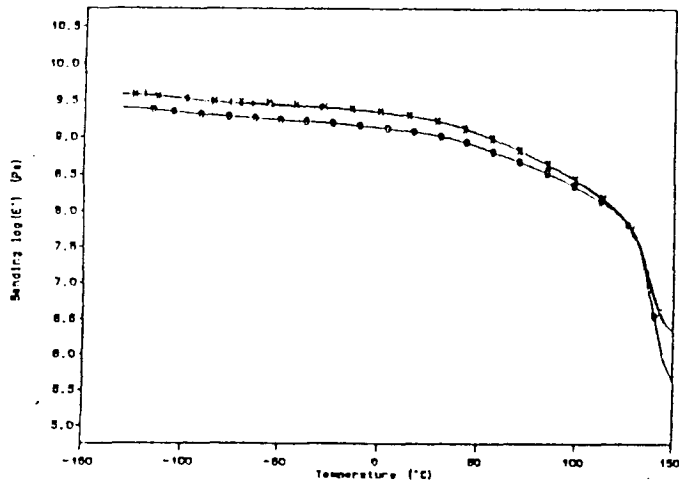
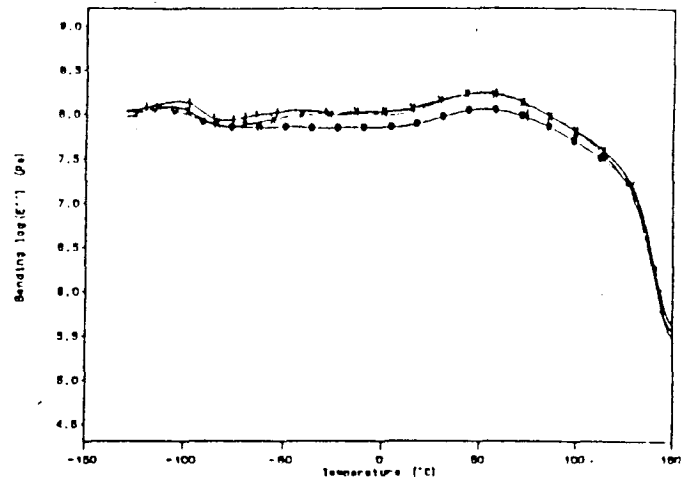


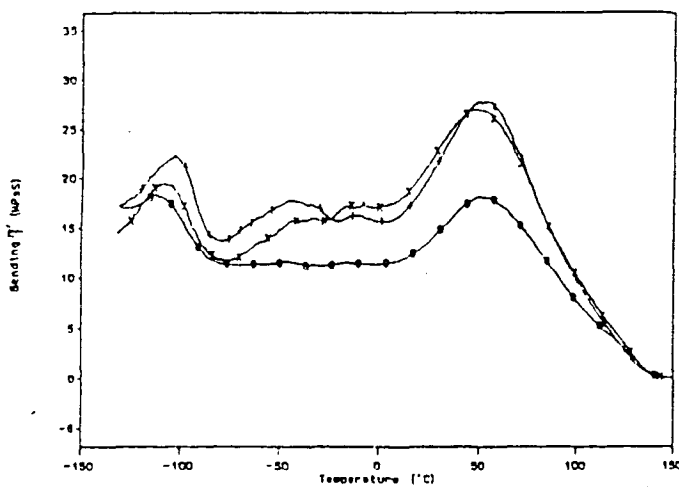
圖 5-10、EM3 之 XRD 圖



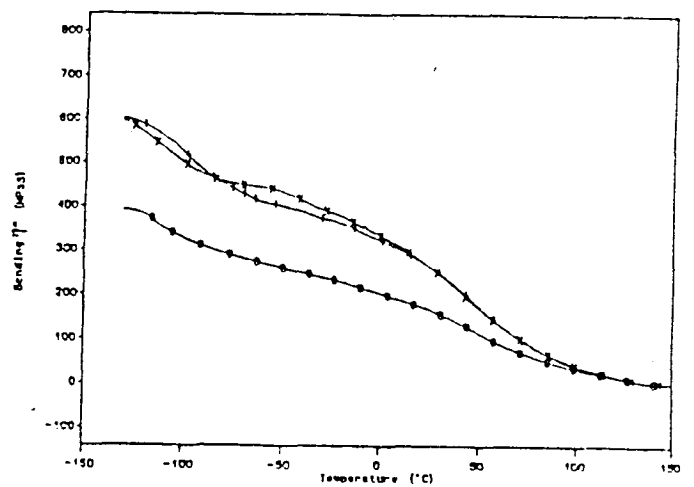
a 儲存模數圖



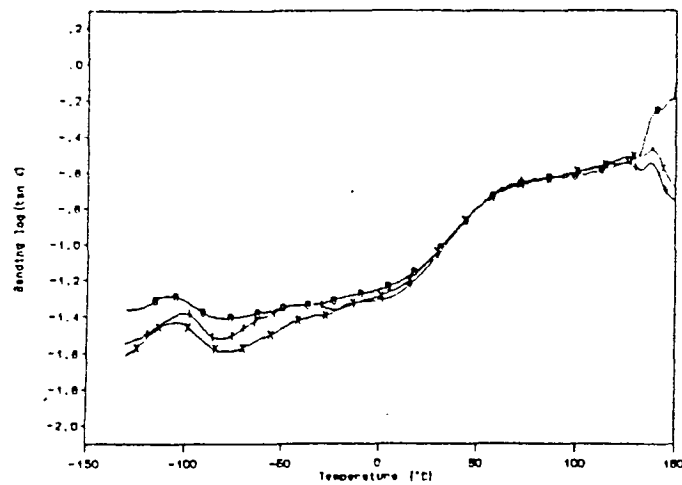
b 損失模數圖



c 儲存黏度圖

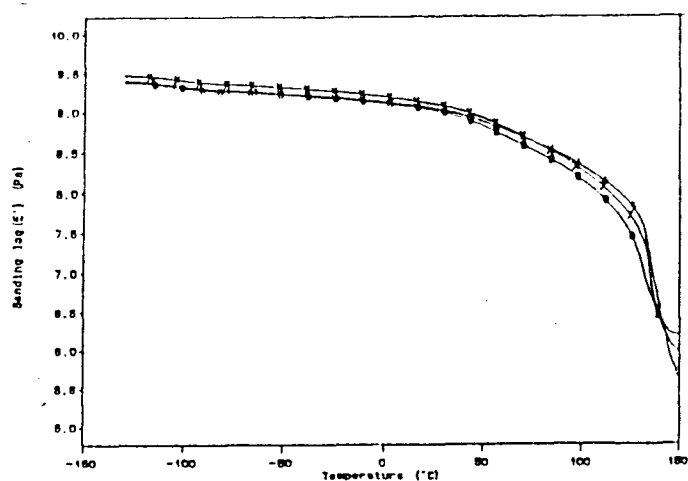


d 損失黏度圖

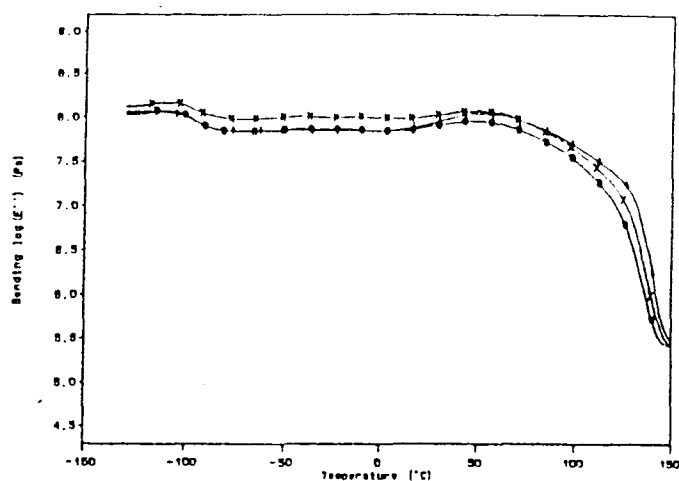


e 損失正切圖

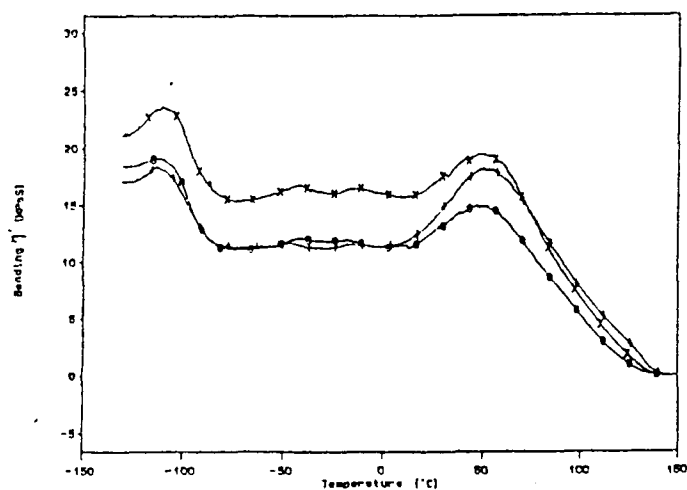
圖 6-2、比較 (O) HDPE (+) EM1 (x) EM5 之 DMTA 圖



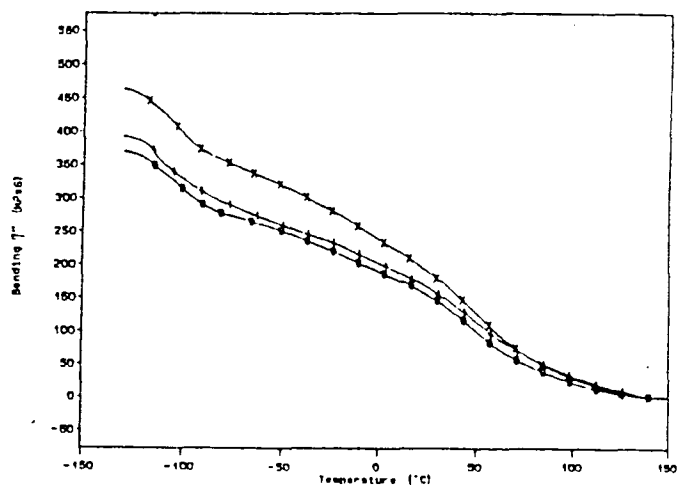
a 儲存模數圖



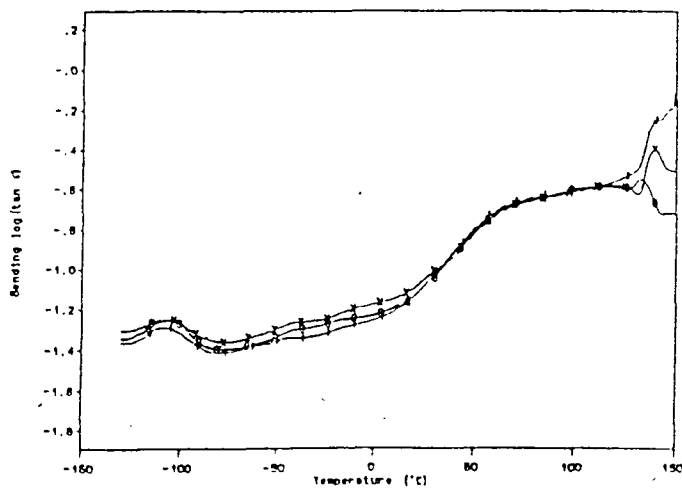
b 損失模數圖



c 儲存黏度圖



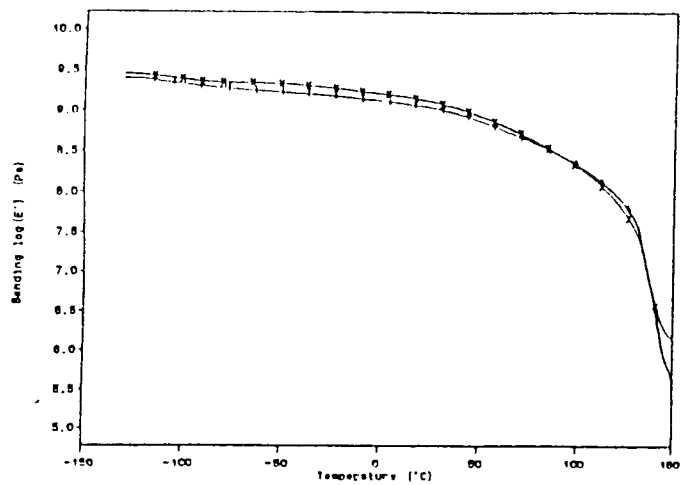
d 損失黏度圖



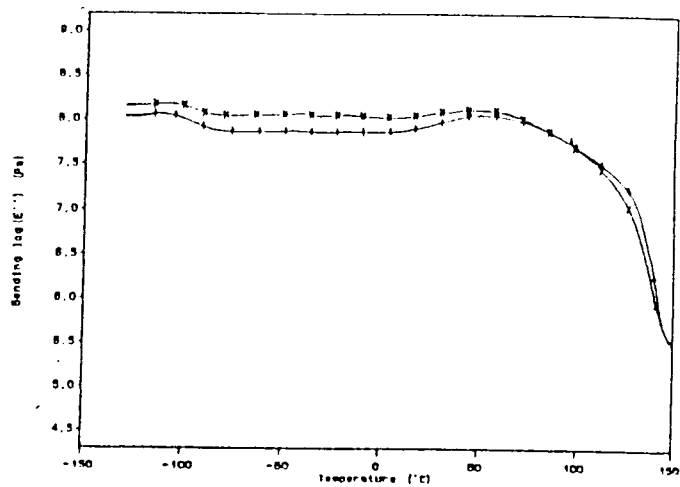
e 損失正切圖

圖 6-3、比較 (+) HDPE (×) EMS1 (O) EMS5 之 DMTA 圖

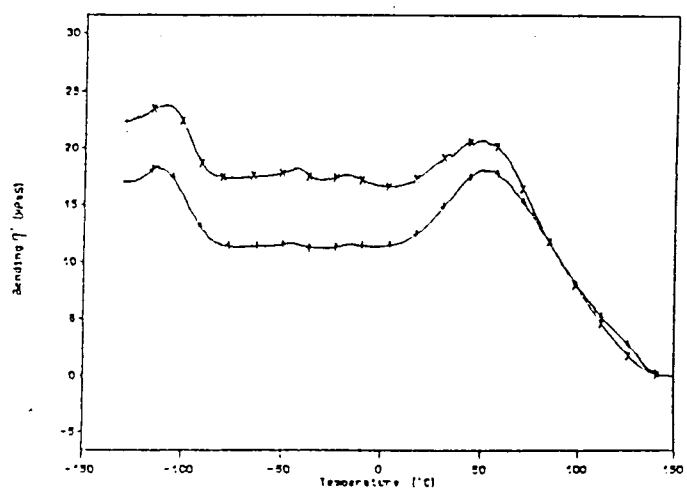
圖 6-4、比較 (+) HDPE (×) EN1 之 DMTA 圖



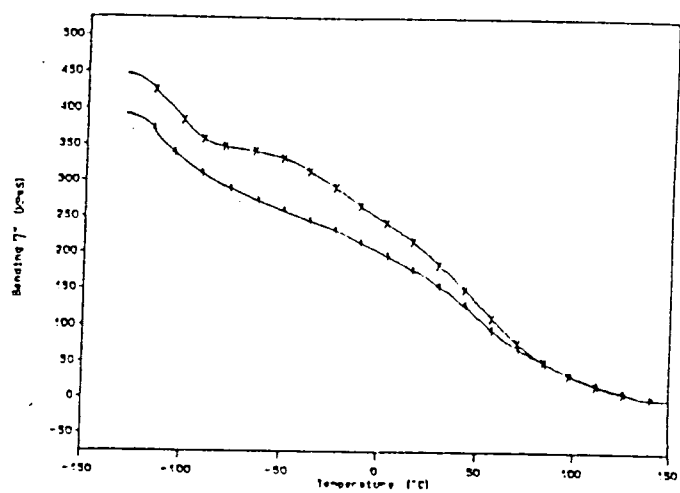
a 儲存模數圖



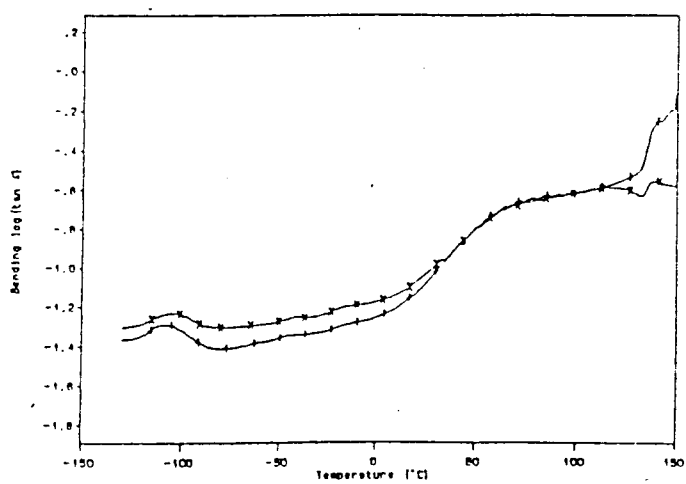
b 損失模數圖



c 儲存黏度圖

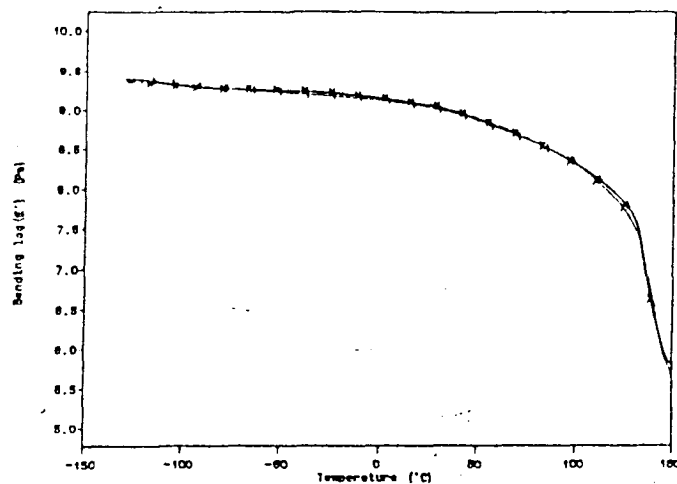


d 損失黏度圖

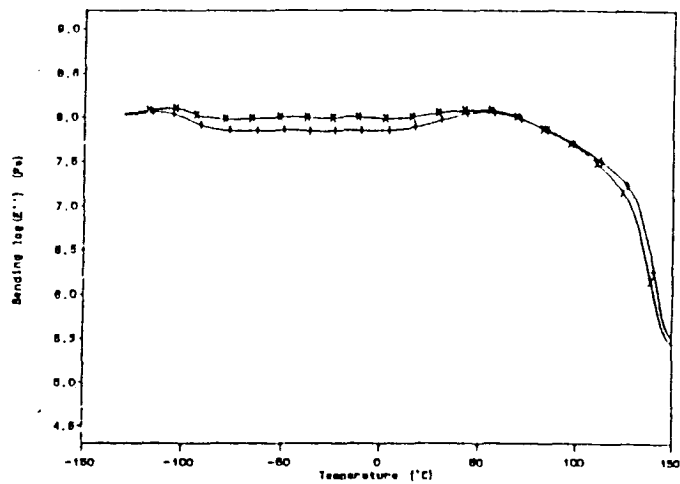


e 損失正切圖

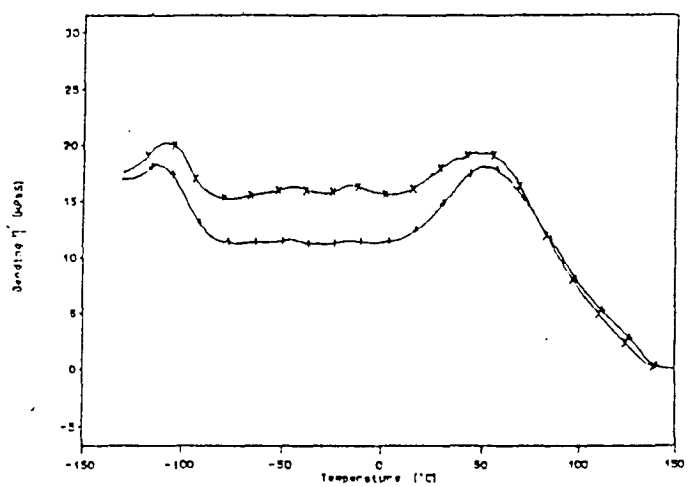
圖 6-4、比較 (+) HDPE (x) EN1 之 DMTA 圖



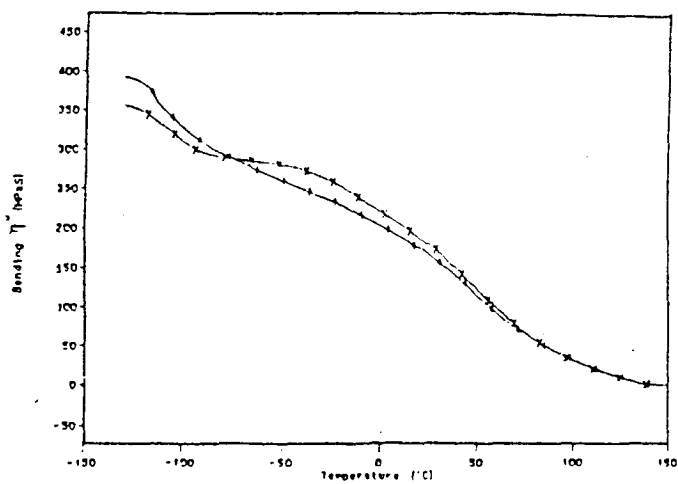
a 儲存模數圖



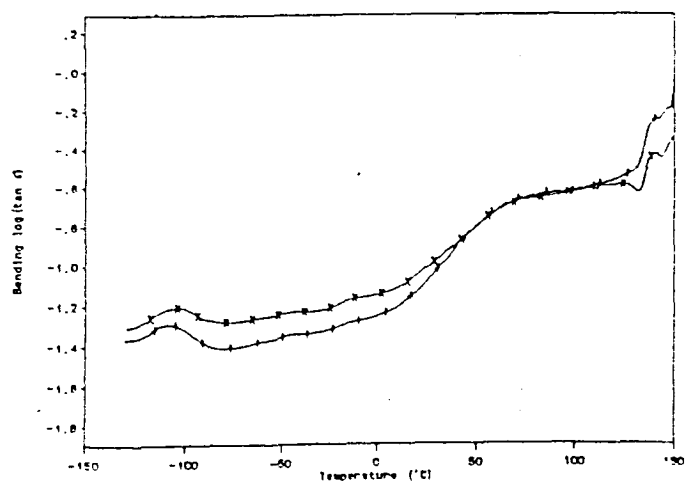
b 損失模數圖



c 儲存黏度圖

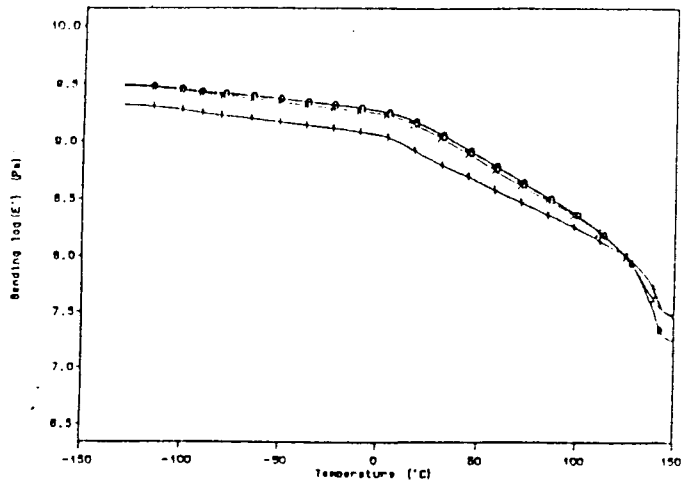


d 損失黏度圖

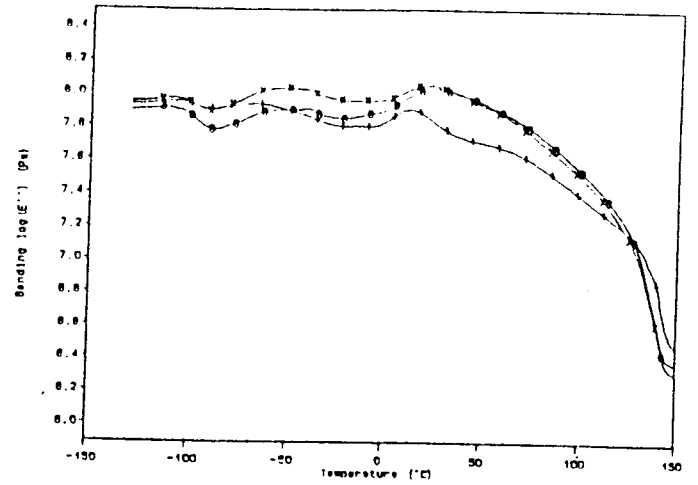


e 損失正切圖

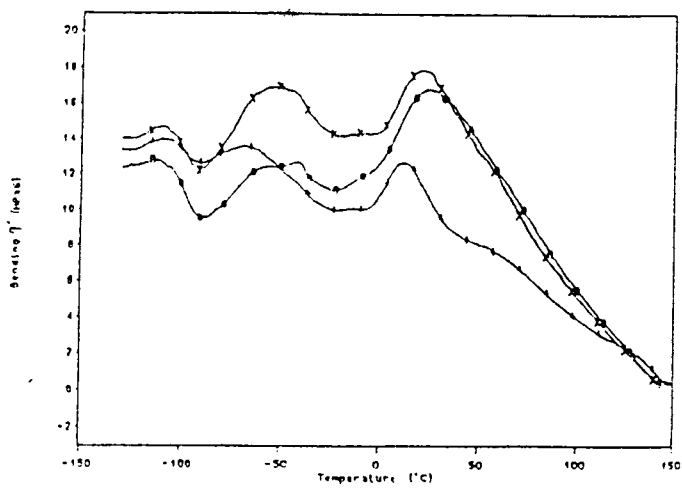
圖 6-5、比較 (+)HDPE (x) ECO1 之 DMTA 圖



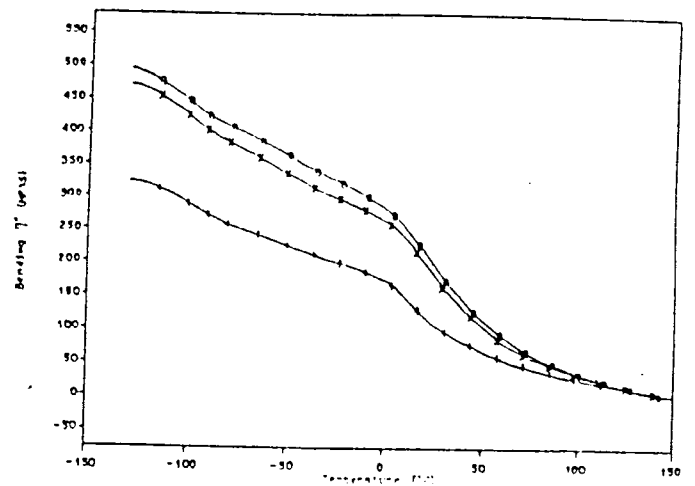
a 儲存模數圖



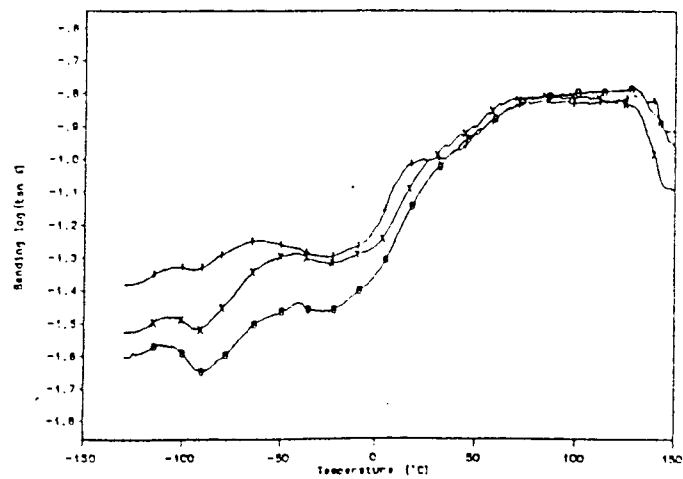
b 損失模數圖



c 儲存黏度圖

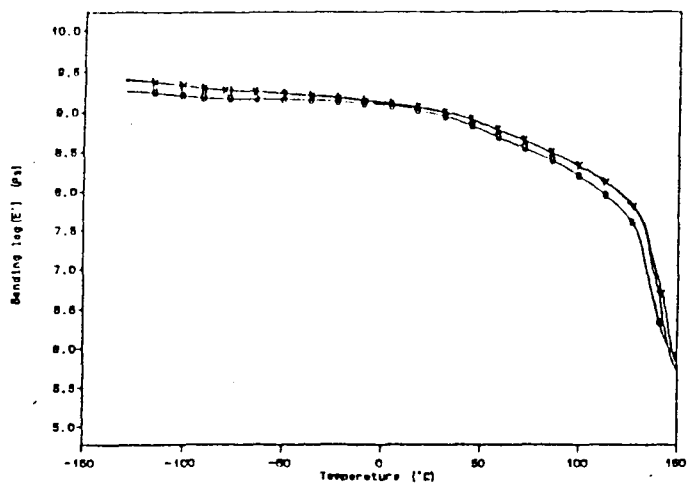


d 損失黏度圖

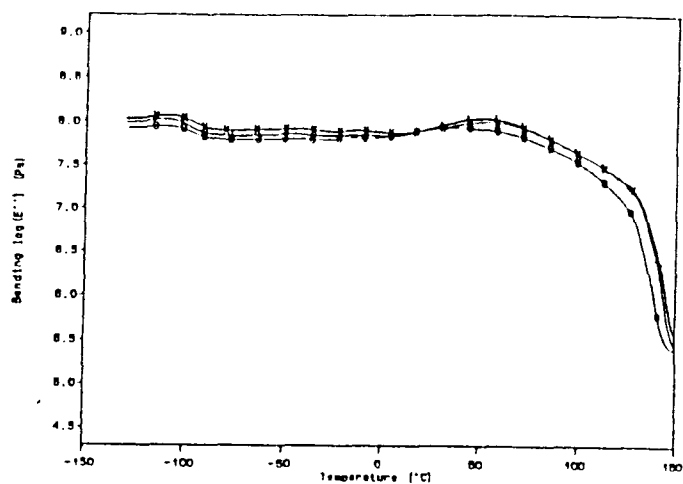


e 損失正切圖

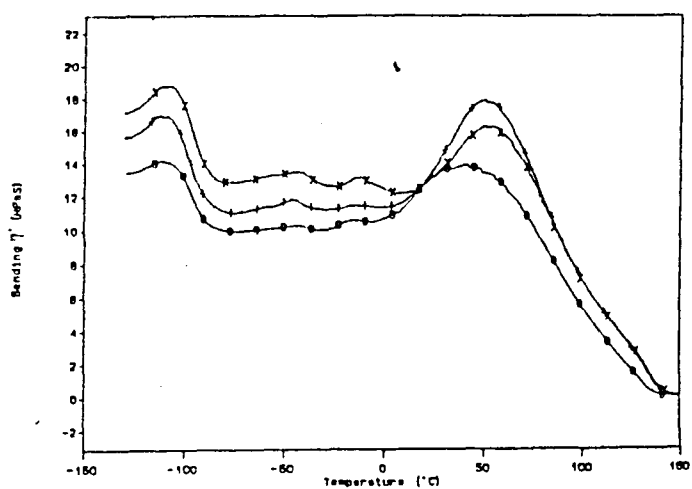
圖 6-6、比較 (+) E5A (x) E5MA1 (O) E5MA5 之 DMTA 圖



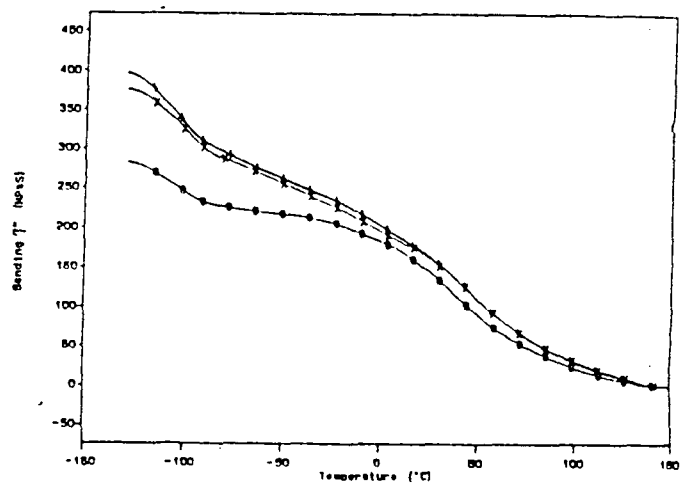
a 儲存模數圖



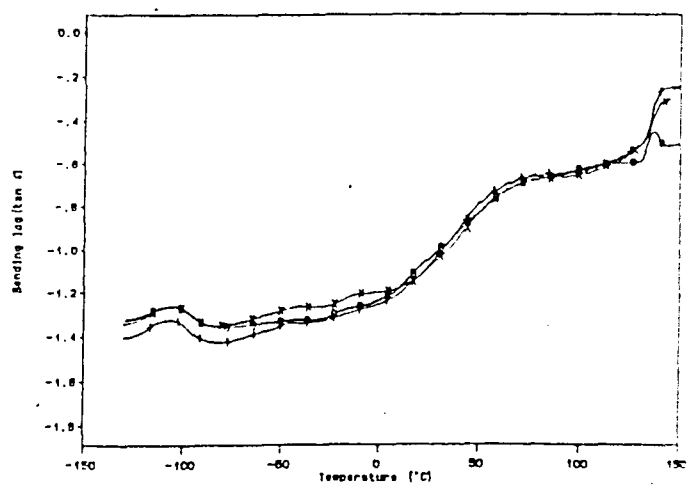
b 損失模數圖



c 儲存黏度圖

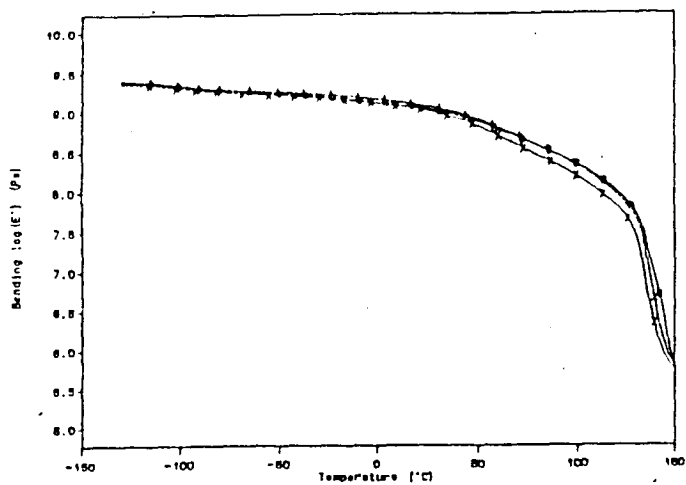


d 損失黏度圖

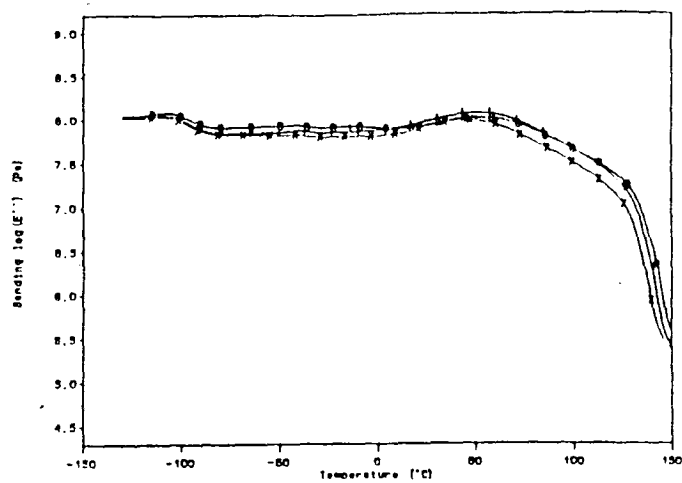


e 損失正切圖

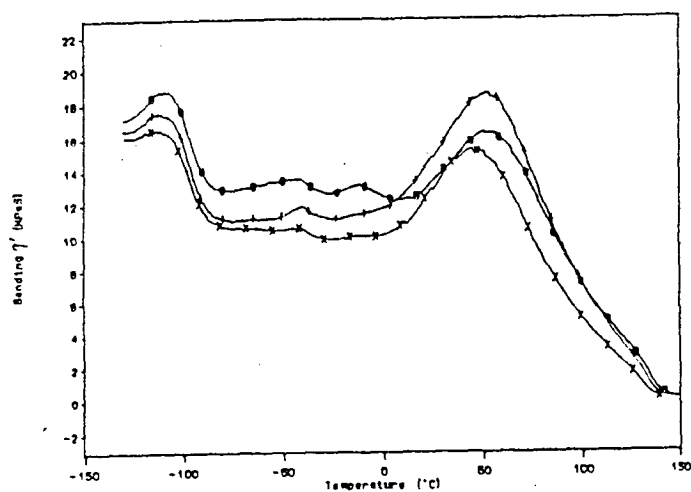
圖 6-7、比較 (x) EA (+) EMA1 (O) EMA5 之 DMTA 圖



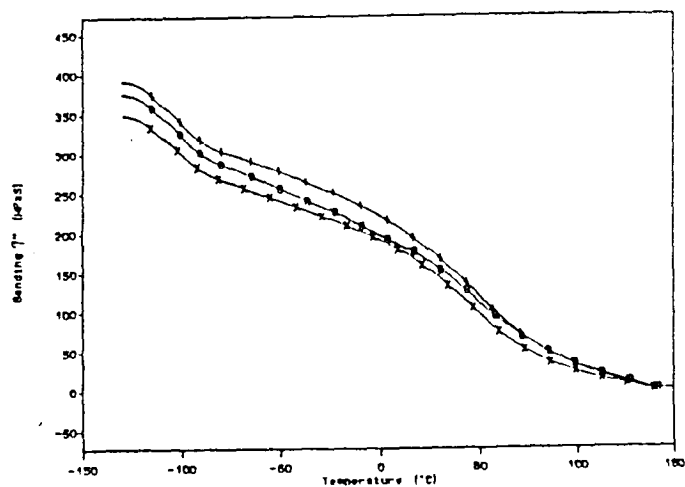
a 儲存模數圖



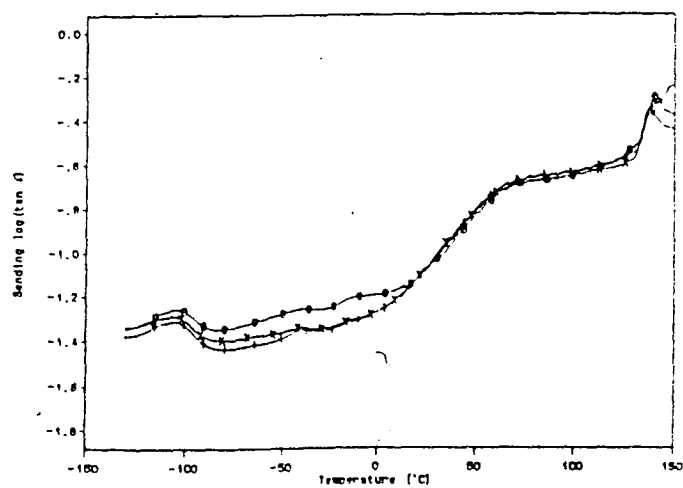
b 損失模數圖



c 儲存黏度圖



d 損失黏度圖



e 損失正切圖

圖 6-8、比較 (O) EA (+) EMSA1 (x) EMSA5 之 DMTA 圖

石油暨石化產業科技學術合作

八十八年度期末報告

功能性高分子應用技術開發

子計畫二：單液型防蝕塗料之開發

計畫編號：88-CPC-E-032-012

執行期間：87年8月1日至88年7月31日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：陳幹男

執行單位：淡江大學

中華民國 八十八年七月三十一日

目 錄

計畫目標 · · · · · 3

研究方法及步驟 · · · · · 5

結論 · · · · · 34

參考資料 · · · · · 36

圖 表 目 錄

表 1. 水性 PU 與水性環氧樹脂摻合及各 TMPTA-AZ 比例架橋 乾膜之性質	38
表 2. 水性 PU 與水性環氧樹脂摻合及各 TPGDA-AZ 比例架橋 乾膜之性質	39
表 3. 水性 PU 與水性環氧樹脂摻合及各 HDDA-AZ 比例架橋 乾膜之性質	40
Scheme 1. 自行乳化型水性環氧樹脂之製備	41
Scheme 2. 自行乳化型水性環氧樹脂之雙重架橋反應	42
Scheme 3. 架橋劑之架橋反應示意圖	43
Scheme 4. 多元次乙亞胺架橋劑之開環架橋反應	44
Scheme 5. 水性環氧樹脂雙重硬化之反應	45
Scheme 6. 含丙烯酸酯基磷酸之製備	46
Scheme 7. 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂之製備	47
圖 1. 半酯化環氧化樹脂之 FT-IR 光譜	49
圖 2. 水性化環氧樹脂之 FT-IR 光譜	50

圖 3. 純摻混共聚物之 FT-IR 光譜	51
圖 4. 摻混共聚物與雙元次乙胺架橋劑 (TPGDA-AZ) 之模型反應 FT-IR	52
圖 5. 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPTA-AZ 在常溫下反應成膜於氮氣系統中之熱重分析 (TGA) 圖	53
圖 6. 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPTA-AZ 在常溫下反應成膜於氮氣系統中之一次微分熱重分析 (DTA) 圖	54
圖 7. 摻混共聚物與不同重量百分比之 TPGDA-AZ 在常溫下反應成膜於氮氣系統中之熱重分析 (TGA) 圖 ;	55
圖 8. 摻混共聚物與不同重量百分比之 HDDA-AZ 在常溫下反應成膜於氮氣系統中之熱重分析 (TGA) 圖	56
圖 9. 摻混共聚物與不同重量百分比之 HDDA-AZ 在常溫下反應成膜於空氣系統中之熱重分析 (TGA) 圖	57
圖 10. HEMA-P-OH 之紅外線光譜圖	58

圖 11 . HEMA-P-OH 之 ^1H -NMR 光譜	59
圖 12 . HEMA-P-OH 之 ^{13}C -NMR 光譜	60
圖 13 . TMPTA-AZ(Trimethylolpropane tri(aziridinepropionate)) 之 FT-IR 光譜	61
圖 14 . TMPTA-AZ(Trimethylolpropane tri(aziridinepropionate)) 之 ^1H -NMR 光譜	62
圖 15 . TMPTA-AZ(Trimethylolpropane tri(aziridinepropionate)) 之 ^{13}C -NMR 光譜	63
圖 16 . HDDA-AZ(1,6-Hexanediol di (aziridinepropionate))之 FT-IR 光譜	64
圖 17 . HDDA-AZ(1,6-Hexanediol di (aziridinepropionate))之 ^1H -NMR 光譜	65
圖 18 . HDDA-AZ(1,6-Hexanediol di (aziridinepropionate))之 ^{13}C -NMR 光譜	66
圖 19 . 純摻混共聚物之 FT-IR 光譜	67
圖 20 . 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPTA-AZ 在常 溫下反應成膜之 $\tan \delta$ 對溫度的 DMTA 圖 . . .	68
圖 21 . 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPTA-AZ 在常 溫下反應成膜之 E' 對溫度的 DMTA 圖	69

- 圖 22. 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPTA-AZ 在常溫下反應成膜之 $\tan \delta$ 對溫度的 DMTA 圖 . . . 70
- 圖 23. 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPTA-AZ 在常溫下反應成膜之 E' 對溫度的 DMTA 圖 . . . 71
- 圖 24. 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPTA-AZ 在常溫下反應成膜於氮氣系統中之熱重分析 (TGA) 圖 . . . 72
- 圖 25. 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPTA-AZ 在常溫下反應成膜於氮氣系統中之一次微分熱重分析 (DTA) 圖 . . . 73
- 圖 26. 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPTA-AZ 在常溫下反應成膜於空氣系統中之熱重分析 (TGA) 圖 . . . 74
- 圖 27. 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPTA-AZ 在常溫下反應成膜於空氣系統中之一次微分熱重分析 (DTA) 圖 . . . 75
- 圖 28. 摻混共聚物與不同重量百分比之 HDDA-AZ 在常溫下反應成膜於氮氣系統中之熱重分析 (TGA) 圖 . . . 76

圖 29. 摻混共聚物與不同重量百分比之 HDDA-AZ 在常溫下反應成膜於氮氣系統中之一次微分熱重分析 (DTA)圖	77
圖 30. 摻混共聚物與不同重量百分比之 HDDA-AZ 在常溫下反應成膜於空氣系統中之熱重分析((TGA)圖	78
圖 31. 摻混共聚物與不同重量百分比之 HDDA-AZ 在常溫下反應成膜於空氣系統中之一次微分熱重分析 (DTA)圖	79
圖 32. TMPTA-AZ 系列與 HDDA-AZ 系列在常溫下反應成膜於氮氣系統中之熱重分析 (TGA) 比較圖 . .	80
圖 33. TMPTA-AZ 系列與 HDDA-AZ 系列在常溫下反應成膜於氮氣系統中之一次微分熱重分析 (DTA) 比較圖	81
圖 34. TMPTA-AZ 系列與 HDDA-AZ 系列在常溫下反應成膜於空氣系統中之熱重分析 (TGA) 比較圖 . .	82
圖 35 . TMPTA-AZ 系列與 HDDA-AZ 系列在常溫下反應成膜於空氣系統中之一次微分熱重分析 (DTA) 比較圖	83

圖 36. 摻混共聚物與不同重量不分比例之 TPGDA-AZ 在常
溫下反應成膜於氮氣系統中之熱重分析 (TGA)

圖 84

圖 37. 摻混共聚物與不同重量不分比例之 TPGDA-AZ 在常
溫下反應成膜於氮氣系統中之熱一次微分重分析

(DTA)圖 85

圖 38. 摻混共聚物與不同重量不分比例之 TPGDA-AZ 在常
溫下反應成膜於空氣系統中之熱重分析 (TGA)

圖 86

圖 39. 摻混共聚物與不同重量不分比例之 TPGDA-AZ 在常
溫下反應成膜於空氣系統中之一次微分熱重分析

(DTA)圖 87

中文摘要

本計畫以五氧化二磷與 2-羥基乙基丙烯酸合成含有丙烯酸酯基之多磷酸，將此化合物與各種環氧樹脂進行開環反應，製備成含有磷酸及丙烯酸酯之環氧樹脂，此種環氧樹脂中之丙烯酸酯基可與具反應性之稀釋劑進行自由基架橋反應（以加熱或照紫外光硬化），形成堅固的環氧樹脂塗膜或以五氧化二磷酯含羥基之環氧樹脂反應形成含磷酸跟及環氧基之環氧樹脂。含羧基之水性環氧樹脂係以含羥基之環氧樹脂與馬林酸酐製成水性環氧酯，以含胺基之水性 PU 及多元次乙亞胺調整塗膜之強度。

環氧樹脂與金屬的密著度極強，且硬化後樹脂的耐候、耐水及耐溶劑性均佳。本計畫自由基硬化之環氧樹脂當做底漆，沒有溶劑排放污染的困擾，所有的配方均成為塗膜的一部份，同時在常溫下與金屬表面可形成兼具優良密著性及防蝕等雙重功能的磷酸鹽膜，是屬節省能源，又具環保經濟的新型塗料配方。此種新式環保型防蝕塗料配方，形成“單液型防蝕塗料”，有利防蝕施工的方便性，又兼具環保和衛生的利益。

Abstract (Keywords: anti-corrosion, coating, phosphatizing, free-radical curing, epoxy resin)

Single-component anti-corrosion coating material was prepared the formulations of aqueous-based resins consisted of phosphonate and carboxylate groups. Among those aqueous-based resins were epoxy resins, PU and polyacrylates. Those phosphonate-containing epoxy resins were prepared by two different methods: 1. It is prepared from the reaction of phosphorus pentaoxide with 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) and resulted in acrylphosphonic acid formation, which was reacted further with epoxy resins. The final resin was free-radical curable and phosphonate-containing epoxy resin. 2. A hydroxyl-containing epoxy resin was reacted with phosphorus pentaoxide and it resulted a phosphonate and an epoxy group containing epoxy resin.

Both of those phosphonic and carboxyl groups containing epoxy resins were formulated with aqueous-based PU or polyacrylates with polyaziridine curing agent and formed as a “single-component” which was cured by free-radical cross-linking process by heating or at ambient temperature. Those curable phosphonate and carboxyl groups containing epoxy resins served as metal coating primer. Those coating material offered good adhesion promoter and corrosion control on metal surface. It served as energy saving and environmental friendly coating material.

計畫目標

樹脂塗裝除了增加美觀之外，實際的用途是使被塗物達到永久保固的目的，傳統塗裝用的樹脂，主要以溶劑型塗料樹脂為主，如醇酸樹脂（Alkyds）、聚丙烯酸酯（Acrylates）、不飽和聚酯（Unsaturated Polyesters）、聚胺酯（Polyurethanes，PU）、環氧樹脂（Epoxy），或其他複合樹脂等，由於塗佈的對象不同訴求，選擇不同的樹脂，塗料的應用在底漆、中漆和面漆亦有不同的要求性質，再加上塗料的多功能性需求，因此塗料的配方（包括填充料、添加物）均是千變萬化。

近年來由於國內外環保法規逐漸增加對溶劑型排放量的限制，再由於溶劑的易燃性和經濟性促使“非溶劑型塗料”的應用發展成為世界的主要潮流。可是，應用導向的塗裝需要視塗佈對象而定，目前 1.粉體塗料 2.水性塗料 3.紫外光硬化（自由基硬化）塗料等無溶劑型塗料之塗裝方式已成為塗裝重要發展目標^(1,2,3)。

金屬材料，尤其是鋼鐵是現代建築和工業重要的材料，如果無有效的保護，將以很快速地產生氧化銹蝕使材質劣化，尤其是暴露充足濕氣和氧條件下，尤其在具有電解質的存在，更加速鐵的銹蝕反應。最有效且省能源的方式就是利用有機塗膜保護鐵的表面，有效地隔絕濕氣和空氣；在塗膜中若含磷酸鋅將有助於鐵表面的防蝕⁽⁴⁾。

前數年國內發生的海砂屋造成建築鋼筋銹蝕的元凶，應該是含有氯離子的海砂，原來含有易潮解的電解質將會加速鋼筋的氧化腐蝕。因此腐蝕抑制劑在金屬材料，如碳酸氫鹽或碳酸鹽類的添加做塗料的腐蝕抑制劑⁽⁵⁾。在鑽油探勘中，所用之鑽探泥漿(Drilling Muds)，利用有機磷酸胺鹽當做防蝕抑制劑⁽⁶⁾。

在防蝕塗裝的發展，除了防蝕塗料的材質需要具有防蝕保護外還需同時提升其密著度，並產生堅固的非導電性塗膜，有機磷酸配合油性的醇酸塗料調配成單液型防蝕塗料是項防蝕塗料新穎的構想^(7,8,9)。此種單液型防蝕塗料所使用之有機磷酸添加劑，係使用雙苯基膦酸⁽¹⁰⁾；由於膦酸與塗料樹脂之間並無化學鍵結，雖然與鐵表面在常溫產生磷酸鹽膜，形成具有防蝕功能的保護膜。苯基膦酸與塗料配方的不相容性，往往造成塗料的相分離現象在防蝕塗料利用於水性樹脂當做主要配方，如壓克力乳液，添加磷酸鋅當做防蝕劑⁽¹¹⁾，也可能造成塗料乳液不穩定或凝聚的現象。因此本計畫擬利用非溶劑型之環氧樹脂，製備成“紫外光可硬化”或是“自由基硬化型”之樹脂，同時引入含膦酸之官能基，調配成“單液型”防蝕塗料。利用加熱（或當常溫）或照紫外光的加工方式，使塗膜乾燥，並同時達到防蝕保護塗裝的目的。

研究方法及步驟

在一般鋼材的底漆均以環氧樹脂為主，因此“環保型防蝕塗料”之樹脂設計以環氧樹脂為主。環氧樹脂廣泛地應用於接著、封裝、塗佈等用途，環氧樹脂的施工均以“兩液型”或稱 A/B 劑，在施工之前將環氧樹脂主劑(A 劑)與硬化劑(B 劑)，依照環氧當量與硬化劑之適當比例，混和後再施工硬化。環氧樹脂之應用性質包括硬化速度取決於環氧樹脂的環氧當量、硬化劑的化學結構和反應性質及 A 劑和 B 劑之比例;尤其是控制環氧樹脂與硬化劑之正確用量往往是施工者最沒有把握的關鍵步驟，特別是施工現場的設備和人為因素，無法充分掌握。這是應用“兩液型”環氧樹脂時經常面臨的困擾;另外高環氧當量($EEW > 250$)之環氧樹脂在常溫下是固體，在施工時需要靠溶劑調成液狀才能均勻地加入硬化劑，在此類高環氧當量之環氧樹脂加工中，溶劑的使用是無法避免，尤其是在塗料中溶劑的排放不僅是經濟的耗費，而且造成環保、安全和衛生的擔憂。因此水性樹脂或非溶劑型環氧樹脂之應用將是未來塗料地主流。

目前水性環氧樹脂，均以添加乳化劑至傳統溶劑型環氧樹脂溶液，再將此環氧樹脂加水乳化成水性環氧樹脂乳液，但是添加之乳化劑面臨到水性環氧樹脂乳液中“臨界微胞濃度”(Critical Micelle Concentration，簡稱 CMC)之限制，

任意加水稀釋或摻合其它水性樹脂，均可能造成乳液的凝聚現象發生，以致於此種添加乳化劑之乳化的水性環氧樹脂乳液無法被普遍地推廣。

非溶劑型環氧樹脂如水性樹脂取代傳統溶劑型樹脂是世界發展的趨勢;本研究將市售之環氧樹脂經由酸酐之半酯化反應，將親水性羧酸基引入環氧樹脂，使得環氧樹脂內含羧酸鹽之親水基，可以加水乳化環氧樹脂形成水性環氧樹脂分散液;至於環氧樹脂中親水性的羧酸基，在乾燥時可與多元次乙亞胺架橋劑中之次乙亞胺(ethylenimine, 或稱Aziridine)反應基團反應，在水性樹脂分子間形成疏水性胺基酯 (Amino ester) 鍵結;此形成之胺基進一步與環氧樹脂之末端環氧基產生第二種開環的架橋反應，達到水性環氧樹脂雙重硬化的目的。另外水性 PU 樹脂中含羧基之水性樹脂均可利用此硬化系統，亦可達到水性樹脂硬化的目的。本研究之自行乳化型水性環氧樹脂亦可與水性 PU 樹脂調配成各種比例之水性混成樹脂，摻配多元次乙亞胺架橋劑製備成不同性質之水性環氧混成樹脂共防蝕塗料配方之用途。(如圖 1 至圖 5)

自行乳化型水性環氧樹脂之製備

取環氧樹脂 (EEW738) 25g 與琥珀酐 (Succinic Anhydride) 6.8g 放入圓底瓶中，加入甲苯約 100ml 當溶劑

及 T-12 當催化劑，迴流加熱攪拌至 120℃，持續加熱 20 小時，即得環氧樹脂半酯化的產物。

環氧樹脂半酯化產物先以 THF 使其溶解再加入甲苯及水以磁攪拌 30 分鐘使其水洗，洗去未反應之琥珀酐，再以分液漏斗萃取其有機層。所得之有機層以真空抽濾裝置將其溶劑抽掉，再以少量的丙酮溶解後加入 TEA 放入 Addition funnel 中，緩慢滴入裝有蒸餾水的燒杯中，並以磁攪拌 30 分鐘，而得水性環氧樹脂分散液。

薄膜之製備

TPGDA-AZ、HDDA-AZ、TMPTA-AZ 系列之成膜方式

取環氧樹脂酯化之產物 0.92 克加入少許之丙酮攪拌使之溶解再分別加入三乙基胺 0.11 克，使之酸鹼中和，邊攪拌邊緩慢加入蒸餾水使之成為自行乳化水性環氧樹脂分散液。

另取 50 克水性 PU 分別加入內含 0.92 克之水性環氧樹脂分散液使之比例(NCO/環氧基)=1，再分別加入 TPGDA-AZ 等各比例(COO/AZ=4、2、1、0.5、0.25)，持續加熱攪拌一個小時後，適量倒入玻璃板上，在常溫下陰乾靜置成為厚度 1.2 ± 0.1 及 2.5 ± 0.5 釐米的摻合薄膜，再置於 50℃ 烘箱中，烘乾至恆重後測試物理及機械性質；至於 HDDA-AZ 系列則如上述般在水性環氧樹脂及水性 PU 摻混後分別加

入後成各比例($\text{COO}^-/\text{AZ}=4、2、1、0.5、0.25$)陰乾成膜後烘乾至恆重，測試物理及機械性質。TMPTA-AZ 也如上述之法陰乾成膜後烘乾至恆重，測試物理及機械性質。

模型反應

酯化環氧樹脂之紅外光譜分析

取環氧樹脂 (EEW738) 100g 與琥珀酐 (Succinic Anhydride) 14g 放入圓底瓶中，加入甲苯約 100ml 當溶劑及 T-12 當催化劑，迴流加熱攪拌至 120°C ，持續加熱 20 小時，即得環氧樹脂酯化的產物，觀察其在 IR 光譜吸收峰之變化。

摻合聚合物與多元次乙亞胺化合物反應之紅外光譜圖分析

先製備 7.0×5.0 公分，厚約 0.1 釐米的紙板，在中央位置先截除約 2.5×1.0 公分的長方形紙板，之後在紙板背面貼上 3.0×1.5 公分的 parafilm，將先前截除的空洞封起。再來取 0.92 克之水性環氧樹脂及 50 克之水性 PU 以磁攪拌先行摻混完全，再加入 TPGDA-AZ 約 0.56 克持續攪拌完全均勻，以滴管吸取此混合液滴入上製之 parafilm 上，使用玻璃棒刮勻後，在室溫下陰乾成膜，再送入 50°C 烘箱中待

至恆重後，測試 IR 光譜。HDDA-AZ 及 TMPTA-AZ 也同上述之方法測試 IR 光譜。

壓克力樹脂和水性PU的製備

將壓克力樹脂(TR-1115)放入燒杯中，TR-1115內含壓克力酸，所以先分別加入三乙基胺，使之酸鹼中和，帶攪拌均勻後在緩緩加入蒸餾水，使成澄清狀後，形成水稀釋型水性壓克力樹脂 (Water-reducible acrylates)，加入各種比例之水性PU緩慢倒入此水性壓克力樹脂中，使用機械攪拌，使之充分摻混後，在分別加入TMPTA-AZ(UX-900)等五比例，持續攪拌後，適量倒入玻璃板上，在常溫下陰乾靜置成摻合薄膜，在至於50°C烘箱中，烘乾至衡重後測試物理及機械性質；至於HDDA-AZ系列則如上述般在水性PU及水性壓克力樹脂參混後分別加入HDDA-AZ(UX-600)五種比例陰乾成膜後，烘乾至恆重，測試物理及機械性質。

含磷環氧樹脂之製備方法

在室溫下，分別將 25 克的 904 環氧樹脂溶在 THF 中，2 克的五氧化二磷溶在 50 豪升的 MIBK 中。將環氧樹脂溶液以分液漏斗緩慢地滴入五氧化二磷溶液中，攪拌 24 小時，測 IR 光譜圖，出現碳氧磷鍵出現，產物即為所求。

含磷水性環氧樹脂之製備方法

將製得的含磷環氧樹脂加入適當的三乙基胺，攪拌約 30 分鐘，再快速地分散在 150 豪升的去離子水中，即可得水性環氧樹脂。

薄膜物理性質測試

固含量測試

固含量測試為有利於往後實驗計算的進行，先將水性 PU 分散液精稱後，置入 50°C 的烘箱中，烘乾至恆重得到固含量之計算式：

$$\text{固含量} = \frac{\text{烘後之重}}{\text{烘前之重}} \times 100\%$$

膠含量測試

先將所製備的薄膜置於 50°C 烘箱中，乾燥至恆重，取出後稱重得 W，再將薄膜裁成一定規格之細條狀後，裝入圓柱狀濾紙再置入套管內(Thimble)，以 Soxhlet 萃取裝置，

用 THF 為溶劑萃取 24 小時，萃取後膜連套管(Thimble)放入 50°C 烘箱中，乾燥至恆重以去除 THF 溶劑，取出萃取乾燥後的膜稱重得 W' ，所以得下列計算式：

$$\text{膠含量} = \frac{W'(\text{膜萃取後烘乾重})}{W(\text{膜萃取前之重})} \times 100\%$$

吸水率與對水損失率測試

先將各系列各比例之薄膜剪成邊長 5.0 cm 的正方形，且各膜的厚度相差不多，放入 50°C 烘箱烘至恆重(W)後，置入內裝去離子水之燒杯中，使薄膜完全浸入水中。浸泡 7 天後，將膜拿起使用棉紙將膜表面所附著的水擦乾後稱重(W') 50°C 烘箱內除去水分，烘乾至恆重後，稱重 (W'') 以計算薄膜吸水率及對水損失率。

薄膜吸水

$$WA \% = \frac{\text{吸水後重量}(W') - \text{吸水後烘乾重}(W'')}{\text{吸水後烘乾重}(W'')} \times 100\%$$

重量損失

$$WL \% = \frac{\text{原重量}(W) - \text{吸水烘乾重}(W'')}{\text{原重量}(W)} \times 100\%$$

乙醇溶液浸泡吸收率與損失率

先將各系列各比例之薄膜剪成邊長 5.0 cm 的正方形，且各膜的厚度相差不多，放入 50°C 烘箱烘至恆重後(E)，置入內裝 95% 乙醇溶液之燒杯中，使薄膜完全浸入乙醇中。浸泡 24 小時後，將膜拿起使用棉紙將膜表面所附著的乙醇擦乾後稱重(E')，放入 50°C 烘箱內除去乙醇，烘乾至恆重(E'')以計算薄膜乙醇溶液浸泡吸收率及對乙醇損失率。

薄膜吸收率(EA %)

$$EA \% = \frac{\text{吸收後重量}(E') - \text{吸收後烘乾重}(E'')}{\text{吸收後烘乾重}(E'')} \times 100\%$$

重量損失(EL %)

$$EL \% = \frac{\text{原重量}(E) - \text{吸收後烘乾重}(E'')}{\text{原重量}(E)} \times 100\%$$

抗張應力及伸長率測試

應力-應變測試是測試在應變速率固定的狀態下，材料應力的變化情形。這類的測試是所有機械測試中最被廣泛使用的，也是工業界認為非常重要實用的測試，不過，因為聚合物的黏彈性質有眾多的敏感性因素，所以一般應力-應變測試只是聚合物在完成體上行為的巨觀變化指南。

將所製備的薄膜置於 50°C 烘箱中，烘乾至恆重，乾燥之後依據 ASTM D-412-87 方法切割成啞鈴型，厚約 1.0~1.4 mm，在依據 ASTM D-412-80 測試方法，以萬能拉力機進行測試。測試條件則設定在測試溫度 23±2°C，相對濕度為 75~80% 的環境下操作，機器的拉伸速率設為 40 mm/min，夾距為 4 cm，在每個不同比例下的架橋劑製作 3 片拉力膜，取兩組數據相近以求平均，由記錄紙可以讀出應力對應變的曲線圖形，進而計算出抗張應力及伸長率。

計算方式如下：

$$\text{抗張應力(Tensile Strength)} = \frac{P}{A}$$

P=所施加應力的大小

A=所測量的面積

$$\text{伸長率(Elongation)} = \frac{\Delta L}{L}$$

ΔL=伸長量

L=原長

動態機械行為測試

動態機械測試是在於量測材料受正弦或其他週期性應力時之變形，此測試中可取得材料之動態模數、損耗模數、

阻尼或內部摩擦;所謂的聚合物是屬於黏彈性材料，即同時具有黏性與彈性;完全彈性材料有儲存機械能而且不散失其能量之能力，完全黏性流體只有散失能量而無法儲存之性能。所以當聚合物受外力變形時，只有部分以位能形式被儲存，另一部份則以熱的形式散發。藉由儀器所測得知存能模數 E' 、損耗模數 E'' 和阻尼 $\tan \delta = E'' / E'$ ，可用來決定材料的玻璃轉移溫度(T_g)、交聯之相對程度、相分離、加工過程中結構或型態之改變等。

控制薄膜厚度在 2.5 ± 0.5 mm之間，並置於 50°C 烘箱中除去水分後，待烘乾至恆重後，裁成 11×25 mm後置於 DMTA(dynamic Mechanical Thermal Analyser)中進行測試，同組試片最少進行兩次測試，操作條件如下：測試溫度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ，相度濕度 75~80%的環境下操作，頻率：1.0Hz，應變：4%，升溫速率： $3.0^\circ\text{C}/\text{min}$ ，操作溫度範圍： $-80 \sim 150^\circ\text{C}$ 。

熱重分析

TGA 是一種提供樣品物質在化學資訊上的儀器，熱重分析法是在一個控制的環境下，將溫度隨著時間以線性方式上升，而將樣品之質量連續地以溫度或時間的函數記錄下來。將質量或質量百分率以時間為函數作圖成為溫度記錄或熱分解曲線。

熱重分析法最重要的應用或許是用來研究聚合物。溫度記錄圖可提供關於各種聚合物製備的分解機構的資訊。此外，每種聚合物都有特殊的分解模式，因此在某種情形下可做鑑定之用。

先將各系列欲測試之膜置入 50°C 烘箱烘乾至恆重，然後將熱重天平的 Sample pan 歸零，再精秤 PU 薄膜約 10 毫克左右，而後將樣品置於 Sample pan 中，放入高溫爐內進行實驗。在熱重分析中，我們所使用的淨化環境氣體系統分為兩類：一為惰性的氣體環境系統-氮氣；另一為活性的氣體環境系統-氧氣，其目的是因為在氮氣系統下我們可以測知樣品的熱穩定性；而氧氣系統則是為了得知樣品的耐燃性。操作環境則設定為升溫速率 10°C/min，溫度範圍 30~500°C，氣體流速為 100cc/min，以重量損失百分率對溫度作圖，可得知各系列各比例薄膜之熱重損失比較。

FT-IR 光譜測試

先將烘乾的 KBr 磨碎並以壓膜機壓成薄片，將所合成的樣品塗抹在薄片上，並以傅立葉轉換紅外線光譜儀(FT-IR)測量，得到各個 IR 光譜。

若部份環氧樹脂之環氧基引入具有自由基架橋型之丙烯酸酯，使得環氧樹脂之硬化以自由基方式取代傳統之兩液型環氧樹脂。另外同時又有機膦酸引入部份環氧樹脂中，

可在常溫下與接觸之鋼材表面進行磷酸鹽膜化之反應，此種同時帶有機磷與丙烯酸脂被引入此環氧樹脂；如此功能化之“自由基可硬化”之環氧樹脂，可以常溫或加熱或照射紫外光等快速產生自由基硬化的方式，使防蝕塗膜可以乾燥硬化，樹脂中內含之磷可與鋼材表面產生磷酸鹽膜化。

環氧樹脂環氧當量(Epoxy Equivalent Weight)的大小將是影響到塗料之強度，防蝕和塗膜密著度同時也將與樹脂中磷的濃度有相當大的關係。因為環氧樹脂的選擇和自由基硬化的方式將只決定防蝕塗料底漆的功效，本計畫將嘗試以市售之環氧樹脂為基材當做起始原料，並引入不同濃度之磷，依照下列步驟進行。

含丙烯酸酯基磷之合成

以乾燥後 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯(HEMA)與五氧化二磷(P_2O_5)依其當量比為 1:1 之組成，並在常溫攪拌直到五氧化二磷之固體消失後，再繼續攪拌 3 小時。然後再加入定量的水加以水解形成含丙烯酸酯基之磷 (Scheme 6)。

含多磷以自由基硬化型環氧樹脂之製備

將 Scheme 6 所合成之含丙烯酸酯基磷與選擇之環氧

樹脂，根據環氧當量數與磷酸化合物當量比為 1:2，含丙烯酸酯基磷酸之磷酸與環氧樹脂進行開環反應形成具有磷酸及丙烯酸酯基之環氧樹脂 (Scheme 7)。

單液型防蝕塗料配方

由上式製備含磷酸和丙烯酸酯基之環氧樹脂與各種反應型稀釋劑（如 TMPTA，TPGDA，或 HDDA）調配，並加入自由基起始劑，過氧化物(BPO 或 DCP 或 MEK Peroxide) 或加入光敏化劑（如 Benzophenone 或 TCX 等）或光起始劑（如 Benzoin ethyl ether,或 Darocur 1173 等），分別經由常溫、加熱或照紫外光照射，可得到硬化的塗膜。

防蝕塗料之塗佈和測試

將不同硬化方式之防蝕塗料，塗佈於新磨光的鋼板當做底漆，並以適當之硬化方式（常溫或加熱或紫外光硬化）使塗佈乾燥(硬化)。將塗佈之鋼板進行下列測試(1)密著度、(2)耐溶劑、(3)耐磨、(4)耐鹽霧、(5)耐撞擊等測試、(6)電化學測試鋼板表面阻抗（磷酸鹽膜化）即其他表面結構變化等。

半酯化環氧樹脂之紅外線光譜分析

比較環氧樹脂(EEW=814)與酸酐(琥珀酐, Succinic Anhydride)之半酯化反應前後之間 IR 光譜的變化(如圖 1)。由於環氧樹脂之羥基與琥珀酐進行酯化反應，所以在琥珀酐之 IR 光譜中， 1785cm^{-1} 與 1865cm^{-1} 為五員環之光譜 C=O 吸收，經酯化反應後之 IR 光譜已消失不見，另外在 1735cm^{-1} 位置出現酯之 C=O 吸收，且在 912cm^{-1} 依然可發現環氧基之吸收出現，由此可知反應已生成。

自行乳化型水性環氧樹脂之紅外線光譜分析

半酯化環氧樹脂之反應物加入三乙基胺(TEA, Triethylamine)如此形成之羧酸離子可在 1650cm^{-1} 出現且加水可形成自行乳化型水性環氧樹脂，如圖 2。

雙元次乙亞胺化合物之光譜分析

I. 紅外線光譜分析

比較 TPGDA 單體(Tripolyethylene glycol diacrylate)及 TPGDA-AZ(UX-300)架橋劑之間 IR 光譜的變化(如圖 3、4)。由於 TPGDA 之末端壓克力雙鍵與次乙亞胺進行 Michael addition 反應，所以在 TPGDA 之 IR 光譜中， 1638cm^{-1} 有碳-碳雙鍵 Stretching 振動之吸收峰，經反應後在生成物 TPGDA-AZ(UX-300)之 IR 光譜上已然消失，另外在 3048cm^{-1} 位置會出現次乙亞胺三元環—CH₂—之不對稱伸縮

振動頻率，由此可知加成反應的生成。

三元次乙亞胺化合物之光譜分析

I. 紅外線光譜分析

比較 TMPTA 單體(Trimethylol Propane Triacrylate)及 TMPTA-AZ(UX-900)架橋劑之間 IR 光譜的變化(如圖 13)。由於 TMPTA 之末端壓克力雙鍵與次乙亞胺進行 Michael addition 反應，所以在 TMPTA 之 IR 光譜中， 1638 cm^{-1} 有碳-碳雙鍵 Stretching 振動之吸收峰，經反應後在生成物 TMPTA-AZ 之 IR 光譜上已然消失，另外在 3048 cm^{-1} 位置會出現次乙亞胺三元環— CH_2 —之不對稱伸縮振動頻率，由此可知加成反應的生成。

II. ^1H -NMR 核磁共振光譜

在比較 TMPTA 單體及 TMPTA-AZ(UX-900)架橋劑之間 ^1H -NMR 光譜可以測知(如圖 14)，原先存在 $\delta=6.00\text{ ppm}$ 附近代表碳-碳雙鍵的三組吸收峰群，經由加成反應已然消失，並移往 $\delta=2.31\text{ ppm}$ 及 2.43 ppm 形成兩組多重吸收峰，另外，在 TMPTA-AZ 之 ^1H -NMR 光譜上產生 $\delta=1.02\text{ ppm}$ 及 1.59 ppm 之次乙亞胺訊號。

III. ^{13}C -NMR 核磁共振光譜

在比較 TMPTA 單體及 TMPTA-AZ(UX-900)架橋劑之間 ^{13}C -

NMR 光譜中(如圖 15)，我們得知原先存在 $\delta=127.8\text{ppm}$ 及 130.6ppm 之碳-碳雙鍵的吸收位置，經過次乙亞胺加成後以消失不見，並右移至 $\delta=34.4\text{ppm}$ 及 56.43ppm 的位置，此外，在次乙亞胺上的三元環之碳吸收亦出現在 $\delta=27.0\text{ppm}$ ，證明次乙亞胺之加成反應已然完成，生成 TMPTA-AZ。

磷酸脂之光譜圖

I. 光譜分析

使用 HEMA 單體中的-OH 官能機可以攻擊 P205 生成磷酸脂，從磷酸脂單體的 FT-IR 圖譜(圖 10)中， 1720cm^{-1} 為 C=O 雙鍵吸收峰， 1635cm^{-1} 則是 C=C 雙鍵吸收，P-O-C 吸收則是在 813cm^{-1} ，P=O 雙鍵及 P-OR 磷酸脂的吸收峰分別是 1300cm^{-1} ； 1172cm^{-1} 。

II. ^1H NMR 核磁共振光譜圖

圖(11)為磷單體之 NMR 光譜圖，其中 1.9 為雙鍵上甲基之吸收峰，4.2 及 5.6 左右則分別是分子內 H 原子之吸收，6.1 則為雙鍵上之 H 原子之吸收峰，最後 10 是磷上 OH 基的吸收峰。

III. ^{13}C NMR 核磁共振光譜圖

由圖(12)可以看出 18 左右是為接於雙鍵上甲基之碳原子的吸收峰，65 則是 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 之碳原子的吸收峰，126 為 $=\text{CH}_2$ 之碳原子吸收峰，135 則是 C=C 雙鍵之吸收， $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 之吸收峰則是在 167

由以上三個圖譜得知，可以證實磷單體之結構。

多元次乙亞胺與水性環氧樹脂/水性 PU 共摻混架橋反應

模型反應

本論文所使用的水性環氧樹脂與水性 PU(水性 PU 每一公斤含有 0.1 莫耳的羧酸根)，圖 1 中為水性 PU 與水性環氧樹脂摻合之 IR 光譜圖， 1735cm^{-1} 為環氧樹脂半酯化產物之酯類訊號，而 1650cm^{-1} 則為摻合物中之羧酸根之羰基伸縮振動訊號。而圖 4 為摻合物添加架橋劑 (UX-300,TPGDA-AZ) 在常溫下成膜之光譜圖，可發現在 1650cm^{-1} 的羧酸根之羰基伸縮振動訊號已有消失不見之現象。在乾燥時可與多元次乙亞胺架橋劑中之次乙亞胺(ethylenimine,或稱 Aziridine)反應基團反應，在水性樹脂分子間形成疏水性胺基酯 (Amino ester) 鍵結而在 1735cm^{-1} 的酯類吸收峰變為較強烈的訊號。; 此形成之胺基進一步與環氧樹脂之末端環氧基產生第二種開環的架橋反應，達到水性環氧樹脂雙重硬化的目的，此時可發現 912cm^{-1} 之環氧基吸收峰已消失不見，如圖 4。由此模型反應我們可得知所使用之次乙亞胺架橋劑確實與羧酸基有開環架橋之功能，且形成之胺基進一步與環氧樹脂之末端環氧基產生第二種開環的架橋反應，達到水性環氧樹脂雙重硬化的目的。

多元次乙亞胺與水性環氧樹脂/水性 PU 在常溫架橋反應之物理及機械性質

I. 膠含量

UX-900 系列

水性 PU 與水性環氧樹脂摻合之薄膜其膠含量為 70%，在添加三元次乙亞胺架橋劑(UX-900, TMPTA-AZ)後可發現薄膜之膠含量有顯著之提升(約可增加 20%左右)，在此系列中架橋劑添加越多膠含量也相對提高，最高可達 92.4%(如表 3-1)，其中之原因可能為架橋劑本身之三元次乙亞胺官能基與水性 PU 及水性環氧樹脂之羧酸基反應形成三度空間網狀結構，架橋密度因而有所提高。

Ux-300 系列、UX600 系列

我們可由膠含量的變化來探討薄膜交聯的程度，本實驗中水性 PU 與水性環氧樹脂所摻合之薄膜，其膠含量為 70%，在添加雙元次乙亞胺架橋劑(UX-300, TPGDA-AZ、UX-600, HDDA-AZ)後可發現薄膜之膠含量有顯著之提升(約可增加 20%左右)，在此二系列中架橋劑添加越多膠含量也相對提高，最高可達 93.6%，如表 3-2、3-3，其中之原因可能是由於雙官能基架橋劑之立體障礙較小而與複合材料之羧基反應成網狀交聯，與 UX-900 比較下與羧基反應相對容易，且自身交聯之情況也較少，而有以上之數據變化。

II. 吸水性及對水損失率

水性 PU 與水性環氧樹脂由於含有親水性的羧基，而吸水率的測試即是在探討架橋劑添加前後親水性羧基的變化，進而瞭解架橋反應的發生，並由損失率的變化來討論架橋的程度。

UX-900 系列

水性 PU 與水性環氧樹脂之摻合薄膜由於含有親水基的羧基，在未加入架橋劑(UX-900, TMPTA-AZ)前其吸水率為 52%，在加入架橋劑後，三元次乙亞胺架橋劑會與摻合物之親水性羧基反應，使薄膜親水性降低，造成水分子不易進入薄膜中，使得吸水率降低。當架橋劑比例提高時，產生架橋劑交聯的比例亦逐漸增加，形成分子間及分子內的氫鍵。又三官能基架橋劑會具有緻密的網狀結構而使水分子被嵌在其中，所以隨著架橋劑含量提高吸水性與對水損失率也提高，使得數據呈現先降後升的現象。

Ux-300 系列、UX600 系列

與 UX-900 比較下，在雙官能基架橋劑系列中，此種現象較不明顯(起伏上較小)，可能是雙官能基架橋劑與摻合物之羧基反應而生成線性交叉之貫穿交聯，而有較少分子間及分子內氫鍵，使得水分子不易殘留，再加上雙官能基架橋劑分子較三官能基架橋劑小，在立體障礙下也較小，而容易與摻合物之羧基反應，故整體而言來說在吸水率與對水損失率的起伏上亦會較小。

III. 乙醇吸收率與對乙醇損失率

UX-900 系列

在浸泡 95%乙醇溶液之吸收率與損失率方面，由於此批水性 PU 分子量較小且與水性環氧樹脂摻合後未形成大分子，因此主結構被乙醇破壞殆盡，無法測得其乙醇吸收率，損失率也是 100%損失，但隨著添加架橋劑比例的增加，乙醇的吸收率也明顯的下降，這是由於交聯密度隨著架橋劑的增加而上升，使得乙醇的不易滲入而造

成吸收率的降低。至於在對乙醇的損失率方面，也由於加入架橋劑後所形成的緻密網狀結構對抗溶劑性具有極大的效果，也印證了先前膠含量實驗所得到的高架橋密度的結果。

Ux-300 系列、UX600 系列

與 UX-900 的結果相似，如表 2、3 所示，所以我們可說，不論在乙醇吸收率及對乙醇損失率上都會隨添加架橋劑的比例增加而下降，顯示在 UX-300、UX-600 系列也有高架橋密度的結果。

IV. 應力及應變(抗張應力及伸長率)

UX-900 系列

應力及應變在具有緻密的網狀結構時表現最為明顯。在 UX-900 系列為例，三官能基以立體結構進行交聯，形成三度空間網狀結構，隨著架橋劑的加入與摻合物產生架橋的效果，且隨著架橋劑比例的增加，所形成的結構越緊密，使得摻合物之抗張應力增加而不易被拉伸，所以伸長率有下降之趨勢。

Ux-300 系列、UX600 系列

與三官能基架橋劑(UX-900)結果相似，雙官能基架橋劑架橋性質雖然不如三官能基架橋劑具有立體網狀交聯結構，而是形成線性貫穿網狀交聯，結構較為鬆散，但在抗張應力及應變方面皆較純共摻合物為佳。

VI. 熱重分析測試

我們將不同系列不同架橋比例之薄膜，分別秤取 10 毫克左右，

置入 sample pan 中，在升溫速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 狀態下，以下列兩種環境做測試：(一)惰性氣體-氮氣，以測得薄膜之熱安定性；(二)活性氣體-空氣，以測得薄膜之氧化狀態及其抗氧化性。

UX-900 系列

氮氣條件下

在比較氮氣系統下，純摻合薄膜與 UX-900 系列之薄膜的重量損失百分比對溫度作圖(如圖 24)中可發現隨著架橋劑添加比例的增加而其裂解溫度也隨之有所提高。如表 1 所示，當重量損失率達到 20% 時隨著添加比例 UX-900：0、0.22、0.81、3.2(phr)時，其裂解溫度分別為 287°C 、 295°C 、 308°C 、 315°C 可得知所添加之架橋劑有架橋之功能其熱穩定亦隨之增加。

就重量損失百分比對溫度之一次微分的熱重分析(differential thermogravimetric analysis)曲線圖如圖 25 所示，可發現其最大之熱裂解溫度可由未添加架橋劑之

326°C 提升至 390°C 幾達 65°C ，乃是由於架橋劑連結了水性 PU 及水性環氧樹脂使得熱穩定性也隨及增加。

空氣條件下

在空氣系統下，純摻合薄膜與 UX-900 系列之薄膜的重量損失百分比對溫度作圖(如圖 26)中可發現隨著架橋劑添加比例的增加而其裂解溫度也隨之有所提高。如表 1 所示，當重量損失率達到 20% 時隨著添加比例 UX-900：0、0.22、0.81、3.2(phr)時，其裂解溫度分別為 268°C 、 272°C 、 276°C 、 283°C 可得知所添加之架橋劑有架橋之功能其熱穩定亦隨之增加。

再就重量損失百分比對溫度之一次微分的熱重分析(differential thermogravimetric analysis)曲線圖如圖 27 所示，可發現其最大之熱裂解溫度可由未添加架橋劑之 296°C 提升至 313°C，代表著水性 PU 及水性環氧樹脂之氧化熱分解狀態，隨著架橋劑添加量的增加其熱裂解溫度也增加，這意味著摻合薄膜的熱穩定性提升且抗氧化性也增加。

Ux-300 系列、UX600 系列

氮氣條件下

在氮氣系統下，從 UX-300、UX600 系列之重量損失百分比對溫度作圖中如圖 28、36，我們可發現有添加架橋劑之摻合薄膜其裂解溫度皆有上升的趨勢，以重量損失百分率達 20%時，隨著添加比例 UX-300：0、0.28、1.1、4.36(phr)時，其裂解溫度分別為 287°C、295°C、307°C、297°C 及 UX-600：0、0.24、0.88、3.54(phr)時，其裂解溫度分別為 287°C、309°C、325°C、306°C，其中高添加比例下(UX-300：4.36phr 和 UX-600：3.54phr)時，熱穩定性並未如預期提升反而有下降之趨勢，這是由於過量之架橋劑未產生交聯反應，在其薄膜中扮演填充劑之功能，而使得高添加比例之薄膜熱穩定性下降，但以整體而言，添加架橋劑確有提升熱穩定性之功能。

再來就重量損失百分比對溫度之一次微分的熱重分析(differential thermogravimetric analysis)中如圖 29、37 所示，在摻合薄膜之熱穩定性中，水性 PU 與水性環氧樹脂會隨著架橋劑的添加而有所提昇，乃是由於水性 PU 及水性環氧樹脂在次乙亞胺化合物的雙重架橋下主鏈被化學鍵結而穩固存在，因此熱穩定有所提高，且薄膜的抗氧化裂解也有所提高。

空氣條件下

在空氣系統下，純摻合薄膜與 UX-300、UX600 系列之薄膜的重量損失百分比對溫度作圖(如圖 30、38)中可發現隨著架橋劑添加比例的增加而其裂解溫度也隨之有所提高。當重量損失率達到 20% 時隨著添加比例 UX-300：0、0.28、1.1、4.36(phr) 其裂解溫度分別為 268℃、269℃、271℃、271℃及 UX-600：0、0.24、0.88、3.54(phr) 時，其裂解溫度分別為 268℃、265℃、272℃、275℃可得知所添加之架橋劑有架橋之功能其熱穩定亦隨之增加。

再就重量損失百分比對溫度之一次微分的熱重分析(differential thermogravimetric analysis)曲線圖如圖 31、39 所示，可發現其最大之熱裂解溫度可由未添加架橋劑之 296℃提升至 303℃，代表著水性 PU 及水性環氧樹脂之氧化熱分解狀態，隨著架橋劑添加量的增加其熱裂解溫度也增加，這意味著摻合薄膜的熱穩定性提升且抗氧化性也增加。

就整體而言，添加這三個系列之架橋劑所得到的結果（如表）是相似的，當加入架橋劑後會和高分子薄膜形成緻密的結構，使得熱穩定性增加及抗氧化裂解能力也提升。

膠含量

UX-900 架橋劑

膠含量的探討，可使得我們瞭解交聯的程度，本實驗中水性 PU 與水性壓克力樹脂最初所摻合而成純摻合薄膜，其膠含量為 80.10%

，在添加三元次乙亞胺架橋劑後，高分子的膠含量會有顯

著的提升（約有 10%以上的提升），TMPTA-AZ 架橋劑在比例 23%（ $\text{CO}_2/\text{AZ}=0.5$ ）中有最高的膠含量 92.73，其中的原因是架橋劑本身的三元次乙亞胺官能基會與水性 PU 和水性壓克力樹脂中的酸基作用，形成三度空間的網狀結構，使架橋密度升高，所以在膠含量的資料上有明顯的提升。

UX-600 架橋劑

結果與 UX-900 系列相似，在添加了 HDDA-AZ 架橋劑後，使得摻合薄膜的膠含量有大幅的提升（在 10%以上）。此系統中的純摻合薄膜的膠含量為 80.10%，在家入各比例雙元架橋劑後，使得膠含量隨著比例的增加而增加，最高可達 96.20%。UX-600 系列的膠含量似乎優於 UX-900 系列，這可能是因為 UX-600 雙官能基架橋劑（在立體障礙上來講是相對較少的）與複合材料做線性交叉之貫穿交聯，自身交聯亦會較少，故會有此變化。

吸水性及對水損失率

UX-900 架橋劑

水性 PU 的吸水性是由於其含有親水性的羧基，而吸水

率的測試目的即在探討架橋劑添加前後親水性羧基的變化，並由損失率的變化討論架橋程度。

由水性 PU 吸水性壓克力樹脂摻合所製成純摻合膜的吸水率為 18.41%，對水損失率為 1.36%（如 Table 1），在本系列中，三次元乙亞胺架橋劑會與摻合材料的親水性羧酸基反應，所以在劑量較低時，薄膜會呈現較低的吸水率與對水損失率，隨著劑量的提高，出現架橋劑交聯及自身交聯比例亦增加，產生更多的分子間與分子內氫鍵，又三官能基架橋劑會具有更緻密的往狀結構使水分子在嵌其中。

UX-600 架橋劑

和 UX-900 系列所不同的是，這類現象較不明顯，可能是雙官能基架橋劑和摻合材料之羧基反應而生成線性交叉的貫穿交聯，會有較少的分子間和分子內氫鍵產生，而水分子亦不易殘存其中，再加上雙官能基架橋劑的分子叫三官能基架橋劑來的小，在立體障礙上也相對較小，而顯得易與摻合材料上的羧基反應，自身交聯的狀況亦會減小，故整個系列上會有較低的吸水率及對水損失率，在起伏上亦會偏小。

應力及應變（抗張應力及伸長率）

在應力及應變的測試中，以具有緻密的網狀交聯結構時，會有最明顯的表現。以 TMPTA-AZ 系統為例(UX-900)，三官能基以三度空間網狀交聯，交聯密度會顯著提升，進而使薄膜的脆性及硬度增加，隨著添加比例的上升，抗張應力確有增加的趨勢而伸長率隨之降低。至於雙官能基架橋劑 HDDA-AZ (UX-600) 亦能引起相似的作用，雖然線性交聯結構較為鬆散，但趨勢與三官能基架橋劑相似。

乙醇吸收率與對乙醇損失率

此測試是將所製成薄膜裁成方形浸入 95% 乙醇中 24 小時，此後秤量吸收乙醇的量並烘乾計算損失率。在 UX-900 系統中，由 Table 5 所示，交連密度隨著架橋劑增加而增加，導致乙醇乙醇滲入越來欲不易而使吸收率降低，但在損失率隨著架橋劑增加而減少。同樣的在雙官能基的 UX-600 系列也可得到相似的結果。

動態機械分析測試

UX-900、UX-600 架橋劑

由阻尼因數 VS 溫度中可以發現，純摻合薄膜的 $\tan \delta$ 最高，而且 $\tan \delta$ 會隨著架橋比例的增加而降低，這是因為

純摻合薄膜的分子結構中，主鏈和主鏈之間會相互纏繞且有分子內氫鍵生成，產生結晶區的機會不大，所以當外界給予能量後，藉由分子鏈的運動，能將能量散失，使得阻尼因數增加。在加入架橋劑產生交聯後，隨架橋密度的增加，硬度、抗張應力亦隨之提升，使得外力不易借由分子鏈段運動而散失能量，造成阻尼因數因架橋密度的增加而下降。

此外，在圖中也發現，純摻合薄膜在 110°C 時，開始有熔融現象發生，並隨著架橋劑增加而消失。理論上，在添加架橋劑後，T_g 點會隨著添加劑量的增加而上昇，但是，在高添加比例時，卻下降了約 2°C，這是因為過量的架橋劑產生自身交聯的現象，導致結構較為鬆散所致。另一個架橋劑 UX-600 系列中發現，與 UX-900 的情況非常的相似，隨著架橋比例的增加，其 T_g 點的 tan δ 值也會逐漸下降，這顯示了高分子膜之非結晶區受到架橋交聯的影響，使得材料分結構更形緻密，儲能模數上升而導致 tan δ 值下降。

熱重量分析測試

我們將不同系列不同架橋比例之薄膜，分別秤取 10 毫克做左右的樣品，置入 Sample Pan 中，在升溫速率每分鐘 10 度的狀態下，分別作氮氣和空氣環境的測試。

(1) 在氮氣環境之下

我們可以看出薄膜的裂解溫度確實隨著添加架橋劑比例增加而增加，當重量損失百分率達 20% 時，添加架橋劑比例為(COO⁻/AZ)為 0、1.5、1.0、0.5，其裂解溫度分別是 305°C、327°C、331°C、336°C，故可證實所添加的架橋劑確實有架橋的功能，而熱安定性亦會隨之增加。再來看重量損失百分比對溫度一次微分的對溫度曲線圖，可以看見純共聚合物薄膜會有三個裂解區間，而添加架橋劑之後只剩下兩個裂解區間。純共聚合薄膜中的第二及第三的裂解峰則代表了水性 PU 及水性壓克力樹脂的裂解主峰。裂解溫度則會隨著架橋劑的增加而升高，這也顯示了熱穩定性的增加。

(2) 空氣系統下

空氣系統是為了研究薄膜氧化的狀態，在重量百分比對溫度的作圖上，得知經由添加架橋劑的摻混薄膜，其熱裂解溫度會向右位移。當重量損失百分率在 20% 時，隨著添加架橋劑比例為(COO⁻/AZ)為 0、1.5、1.0、0.5 增加，其裂解溫度分別是 270°C、298°C、303°C、302°C，這證明了

隨著增加架橋劑的添加比例，網狀結構會更為緻密故熱定性隨之提昇。此外，實驗完後，所剩餘的焦炭殘餘量增加也顯示熱安定性的確會隨著添加架橋劑的增加而增加。

再來看重量損失百分比對溫度一次微分的對溫度曲線圖中，可以判斷純共聚合物薄膜會應有三個裂解區間，氧化熱分解狀態，隨著架橋劑的劑量的增加，兩個裂解溫度亦隨之移往高溫，這代表了摻合薄膜的熱安定性提昇了，也顯示了抗氧化性的增加。

UX-600 架橋劑

(1) 氮氣系統下

在 UX-600 系列系統下，純共聚合物薄膜(copolymer-(PU+TR-1115))與 UX-600 系列之薄膜的重量損失百分比對溫度作圖中，可知所有添加架橋劑（比例為 0、1.5、1.0、0.5）的摻合薄膜，其裂解溫度均有上升的趨勢至於高添加比例為 0.5 時，熱穩定性並不如預期的好，是因為過量架橋劑自身交聯。就整體而言所添加的架橋劑的確提升熱穩定性的功能。重量損失百分比對溫度一次微分的對溫度曲線圖可以證實上述的推論。

(2) 空氣系統下

在空氣系統下，觀察膜的氧化狀態如何。在空氣系統中重量損失百分比對溫度的曲線，得知經由架橋劑的摻混薄膜，其重量損失的曲線會右移，當重量損失百分率達 20 % 時，會和在氮氣系統下相似，會隨添加架橋劑的比例增加而裂解溫度有上升的趨勢。在高架橋比例 0.5 薄膜的熱穩定性反而劣於添加比例 1.0 時之狀態。

在重量百分率對溫度一次微分曲線中，均會隨著架橋劑的添加而移往高溫，至於高添加比例 0.5 之薄膜，受到過量架橋劑自身交聯的影響，抗氧化裂解的效果不如預期。就整體來說，添加架橋劑不但增加了架橋密度，也使得薄膜抗氧化裂解提升。

結論

本計畫以製備含羧基之水性環氧樹脂及水性 PU 樹脂或水性壓克力樹脂形成之水性混成樹脂為塗料基材，配合含磷酸基之引入。前者混成樹脂之形成，藉著各種不同摻合的比例，調整塗膜之機械物理性質；混成樹脂中所含羧基或磷酸根的濃度，則調整塗膜與金屬表面的附著力和吸水性。前述兩者極性官能基對多價金屬離子具有很強和迅速的螯合力，尤其磷酸根的金屬親合力要較羧基為強。可是

羧基除了具有金屬螯合鍵結之外另可與多元次乙亞胺架橋劑，進行常溫架橋，因此樹脂中羧基存在亦提供另一種常溫架橋的功能。

在此經由紅外光譜的判斷，已經成功的合成出丙烯酸酯基磷酸以及自由基硬化型多磷酸之環氧樹脂，並與多元次乙亞胺之常溫架橋劑（CX-100 或 UX-600），並可以控制羧基與磷酸根之比例，一方面可以提升其防蝕塗料之強度，另一方面可以控制防蝕塗料對金屬表面的螯合作用，評估所要需求的防蝕塗料。

在熱重分析方面，可以看出架橋劑上的多寡在防蝕塗料上的熱安定性以及抗氧化性的影響，可以看出架橋後防蝕塗料在高溫環境下的損失率降低，並可能發展出抗高溫之防蝕塗料。

本計畫以含羧基或磷酸根之環氧樹脂為基材，配合水性 PU 及水性（含壓克力酸）之壓克力樹脂，加入適量之多元次乙亞胺架橋劑，調配成各種性質之單液型塗料。由於樹脂塗膜中含有羧基及磷酸根可與被塗之金屬表面，形成極強之接著強度。此種單液塗膜在七天的金屬鹽膜試驗仍能維持塗膜的完整，鋼鐵表面無任何鏽蝕現象發生，塗膜的強度可以各種樹脂配方來調整此“單液型塗料”，以符合各種性質之防蝕塗料。

參考資料

1. "Paint and Surface Coatings" ed. by R. Lambourne, Ellis Horwood, N. Y. 1993
2. "Surface Coating-Science and Technology" by S. J. Paul, J. Wiley & Sons, N. Y. 1995
3. "Surface Coating" Vol. 2 – Paints and Their Applications, ed. by Oil and Colour Chemists' Association of Australia, Chapman and Hall, London, 1996
4. M. M. C. P. Slinckx and M. F. Danniell, *Surface Coat. Int.*, (2), 65 (1995)
5. U. S. Patent 5,383,965 (1995)
6. "Corrosion Inhibitors" ed. by J. S. Robinson, Noya Dekker Corp., N. Y., 1980
7. C. -T. Lin, P. Lin, M. -W. Hsiao, D. A. Meldrum, and F. L. Martin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 12 (1992)
8. U. S. Patent 5,322,870 (1994)

9. U. S. Patent 4,508,765 (1992)
10. C. -T. Lin and F. Qvyjt, Proceeding of Coat. Tech. Meeting, San Diego, Ca., 1994
11. "Polymeric Materials for Corrosion Control" ed. by R. A. Dickie, and F. L. Floyd, ACS 322, Washington D. C., 1986

表 1 水性 PU 與水性環氧樹脂摻合及各 TMPTA-AZ 比例架橋乾膜之性質

水性 PU 與水性環氧樹脂摻合與 TMPTA-AZ 之比例							
	PU	0	0.22	0.41	0.81	1.61	3.2
伸長率							
100	0.5	0.8	1.2	1.7	2.0	2.2	4.1
200	0.8	1.5	2.3	3	3.4	3.6	5.5
300	1.1	2.0	3	3.9	4.2	4.8	6.9
400	1.3	2.5	3.5	4.8	5.3	5.8	7.5
500	1.6	3.8	4.3	5.8	6.1	6.7	-
斷裂強度 (kg/cm ²)/%	-	5.6/1020	6.4/780	7.4/680	7.8/620	8.3/550	9.7/440
膠含量	0	71.9	78.3	81	84.5	87.9	92.4
吸水率	35.58	52	32.2	26.5	16.1	25.3	31
吸水損失率	0.96	5.48	2.4	2	1.9	3.3	4.3
吸醇率	-	-	1578.93	1414.57	1327.39	1148.15	529.31
吸醇損失率	100	100	39.41	31.17	26	21.48	15.3

註：本系統所使用之水性 PU 為台昌樹脂股份有限公司之 TCU-6331 系列

表 2 水性 PU 與水性環氧樹脂摻合及各 TPGDA-AZ 比例架橋乾膜之性質

水性 PU 與水性環氧樹脂摻合與 TPGDA-AZ 之比例								
	PU	0	0.28	0.55	1.10	2.18	4.36	
伸長率								
			抗張應力(kg/cm ²)					
100	0.5	0.8	1.0	1.4	1.8	2.0	3.6	
200	0.8	1.5	2.0	2.8	3	3.3	4.5	
300	1.1	2.0	2.4	3.4	3.8	4.2	5.6	
400	1.3	2.5	2.8	4.2	4.6	4.8	6.2	
500	1.6	3.8	4.1	4.6	5.2	5.6	-	
斷裂強度	-	5.6/1020	6.0/860	6.8/760	7.4/720	7.9/660	8.1/480	
(kg/cm ²)/%								
膠含量	0	73.1	80.7	82.5	85.0	88.3	93.6	
吸水率	35.58	52	33	30.1	20.3	25.3	31	
吸水損失率	0.96	5.48	1.9	1.3	1.0	1.7	2.1	
吸醇率	-	-	3249	3017	2041	1132.3	801.41	
吸醇損失率	100	100	49.8	45.1	36.9	26.82	18.93	

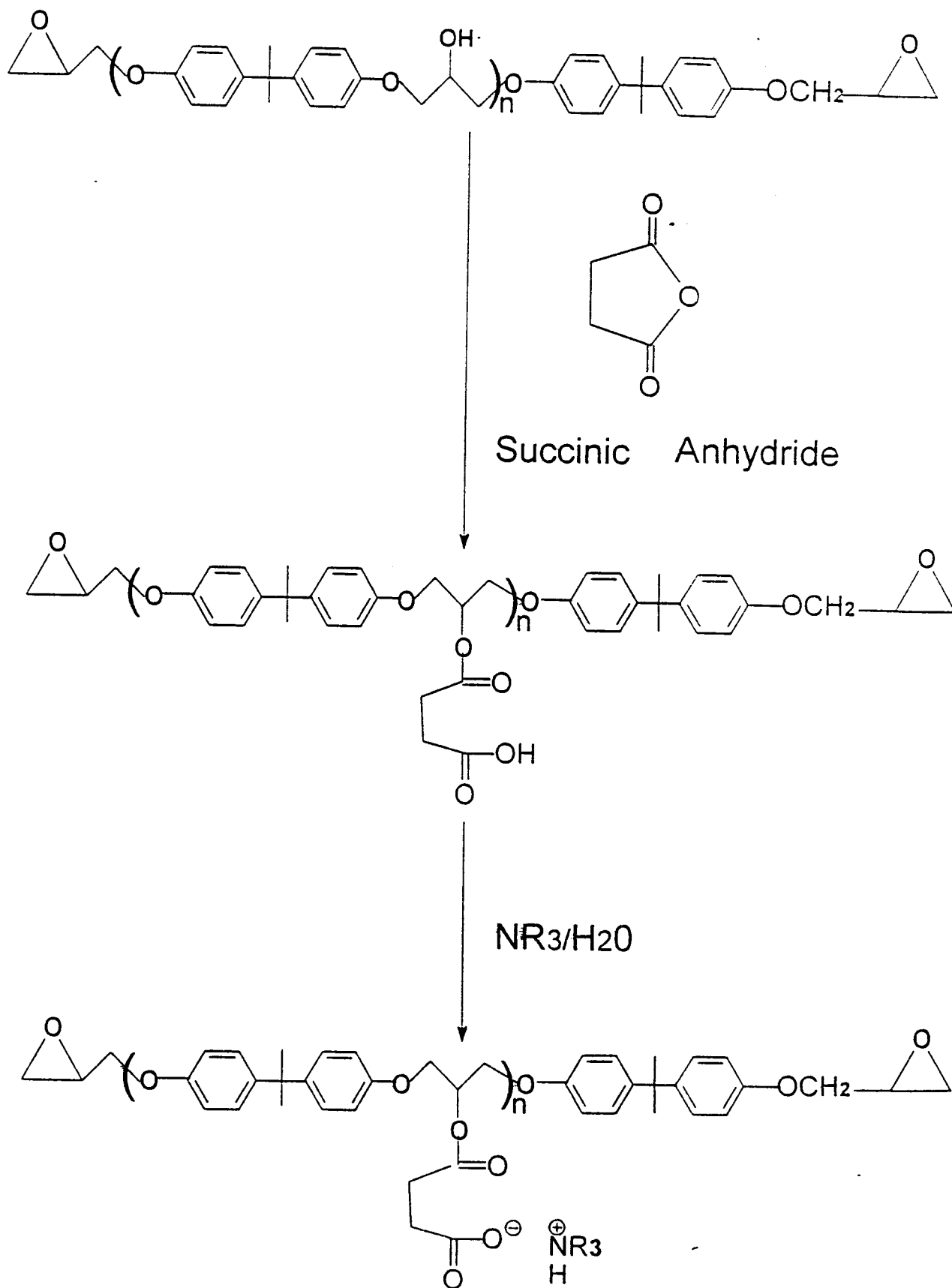
註：本系統所使用之水性 PU 為台昌樹脂股份有限公司之 TCU-6331 系列

表 3 水性 PU 與水性環氧樹脂摻合及各 HDDA-AZ 比例架橋乾膜之性質

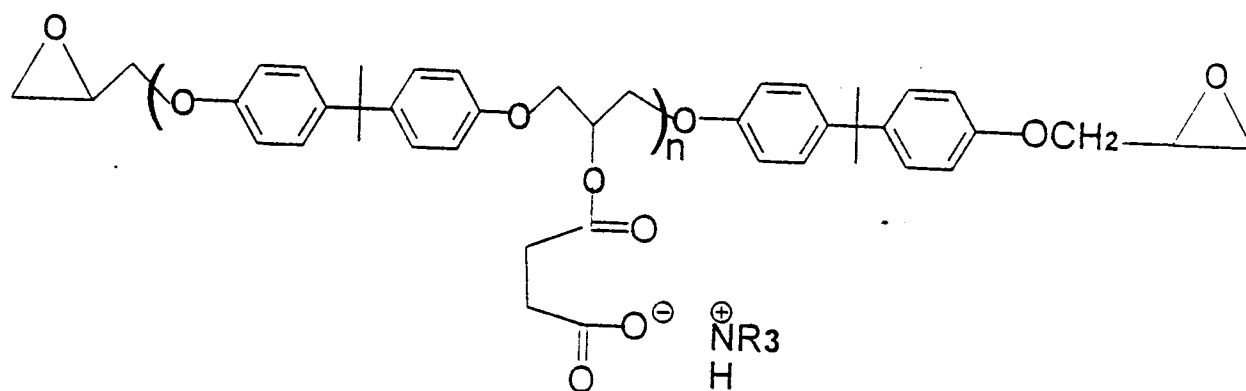
水性 PU 與水性環氧樹脂摻合與 HDDA-AZ 之比例								
	PU	0	0.24	0.45	0.88	1.77	3.54	
伸長率								
			抗張應力(kg/cm ²)					
100	0.5	0.8	0.9	1.2	1.6	1.8	3.8	
200	0.8	1.5	1.8	2.8	3.1	3.2	4.4	
300	1.1	2.0	2.3	3.1	3.6	4.4	5.8	
400	1.3	2.5	2.9	3.8	4.7	4.9	6.4	
500	1.6	3.8	3.9	5.2	5.6	5.8	-	
斷裂強度	-	5.6/1020	6.1/880	6.7/780	7.2/710	7.9/670	8.0/490	
(kg/cm ²)/%								
膠含量	0	73.0	80.4	83.0	85.6	89.1	93.5	
吸水率	35.58	52	22.9	20.8	14.8	16.3	31.2	
吸水損失率	0.96	5.48	2.4	2.0	1.9	3.3	4.3	
吸醇率	-	-	1613.61	1532.9	1384.7	1088.64	405.79	
吸醇損失率	100	100	48.7	43.2	37.5	16.1	10.85	

註：本系統所使用之水性 PU 為台昌樹脂股份有限公司之 TCU-6331 系列

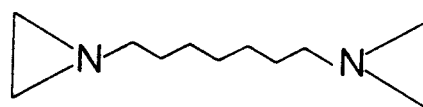
Scheme 1 自行乳化型水性環氧樹脂之製備



Scheme 2 自行乳化型水性環氧樹脂之雙重架橋反應



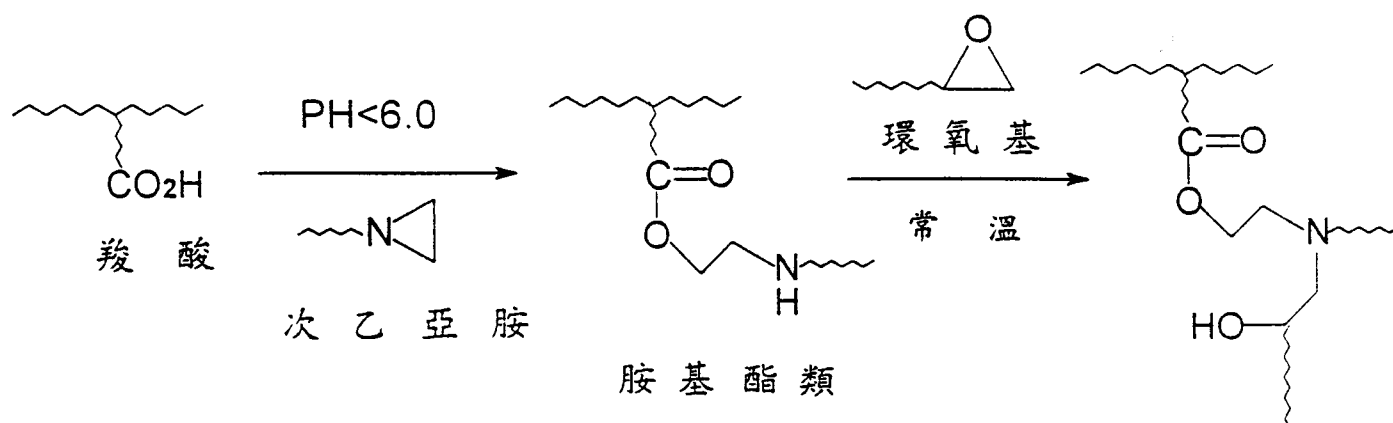
自行乳化型水性環氧樹脂



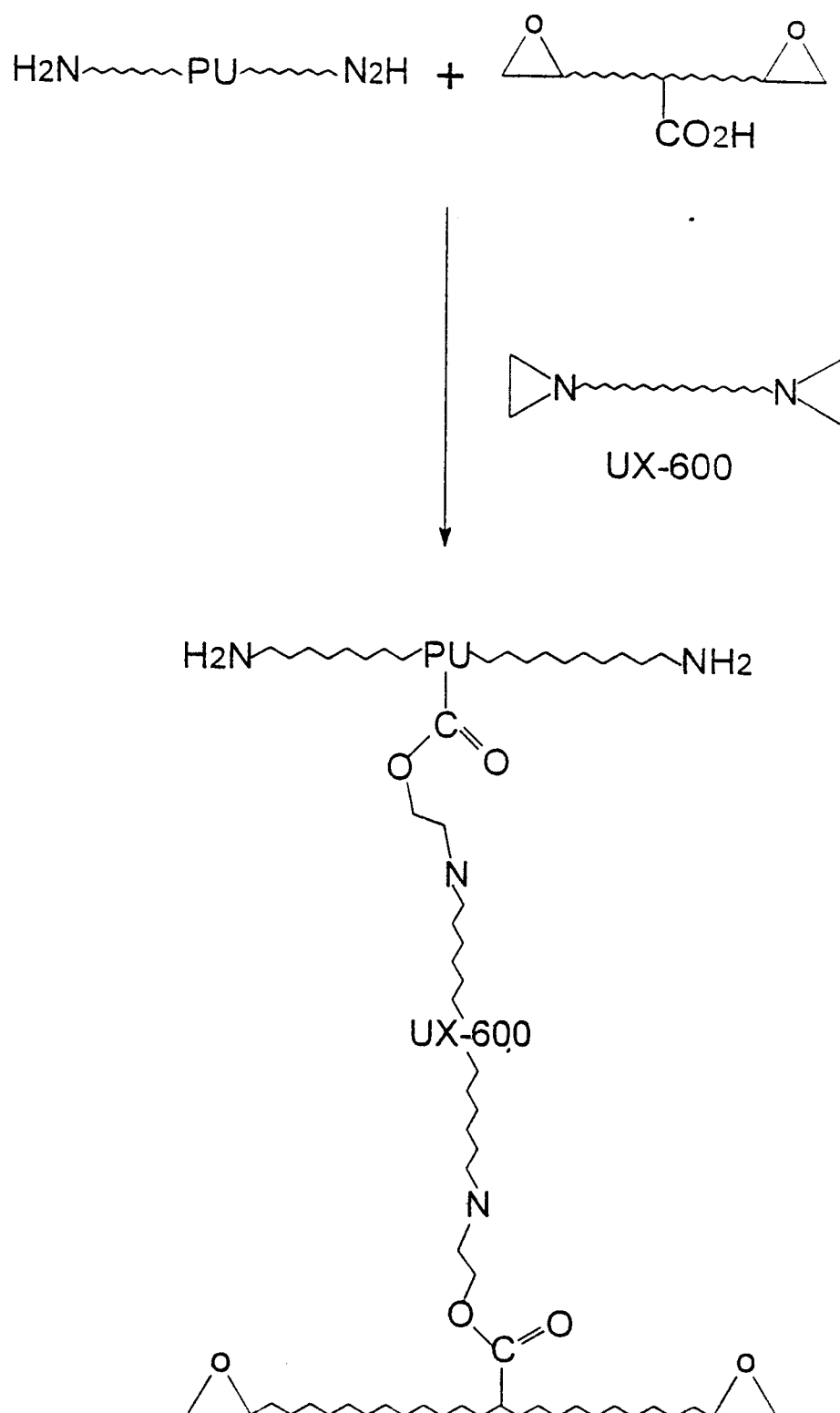
架橋劑

“雙重架橋”水性環氧樹脂

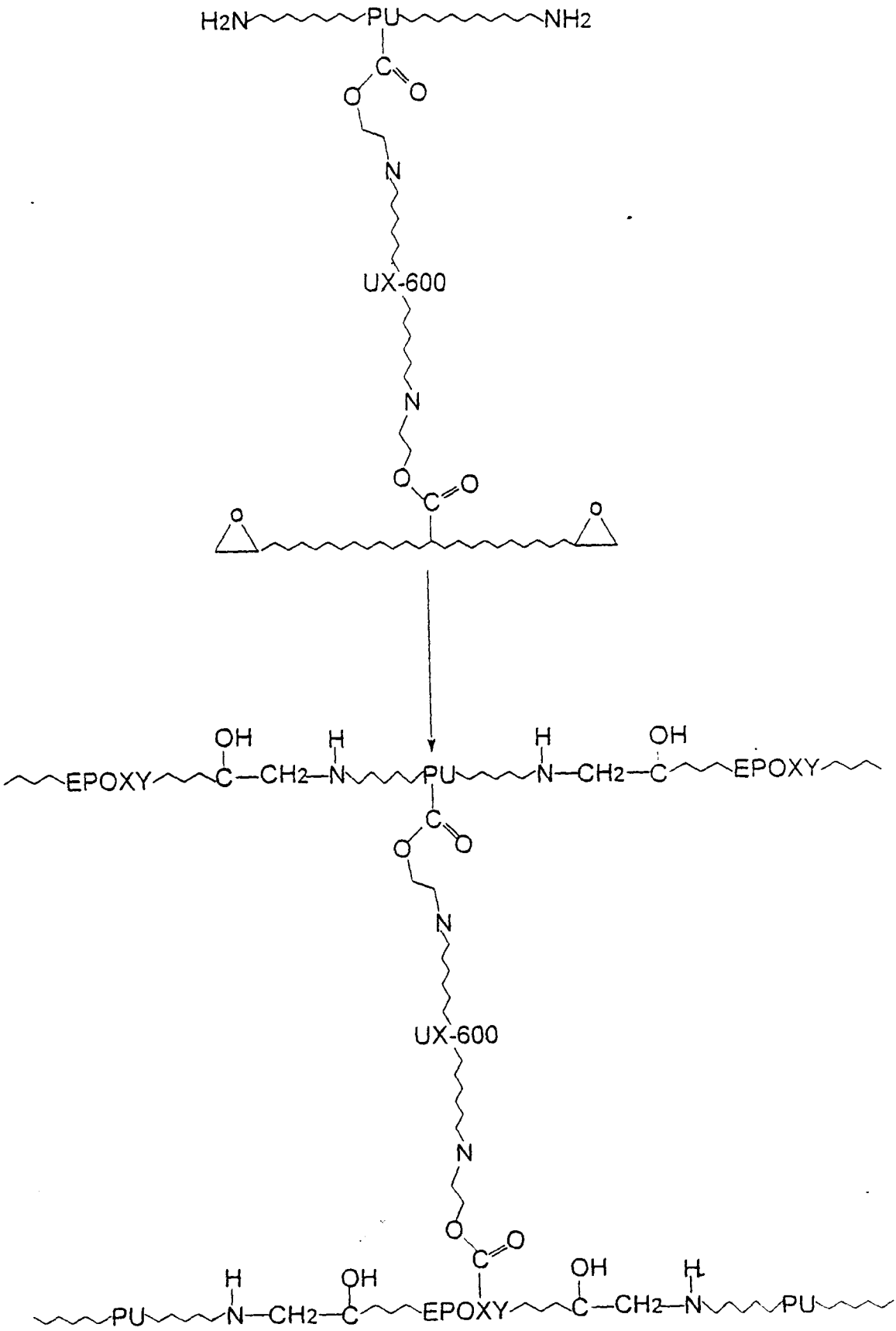
Scheme 3 架橋劑之架橋反應示意圖



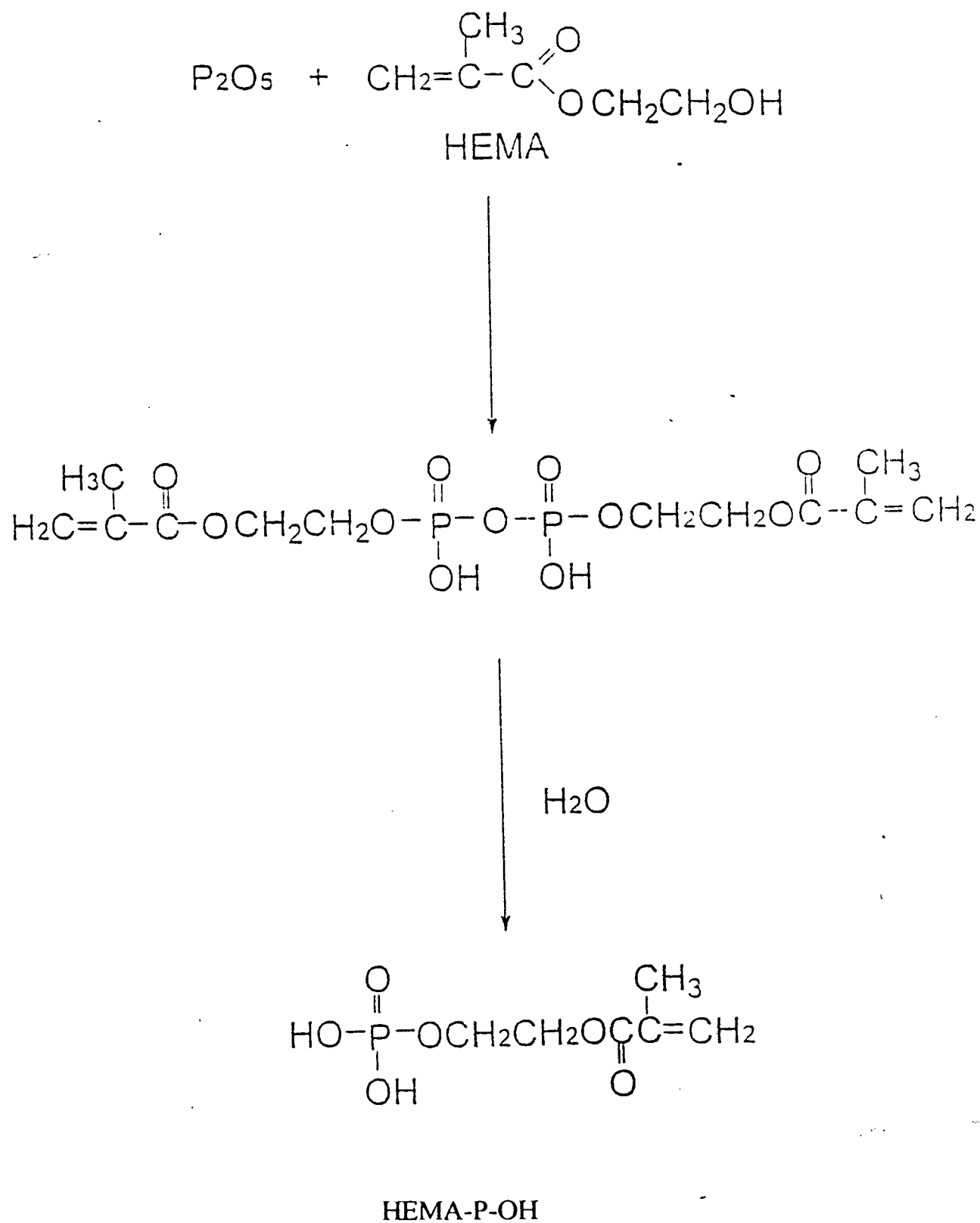
Scheme 4 多元次乙亞胺架橋劑之開環架橋反應



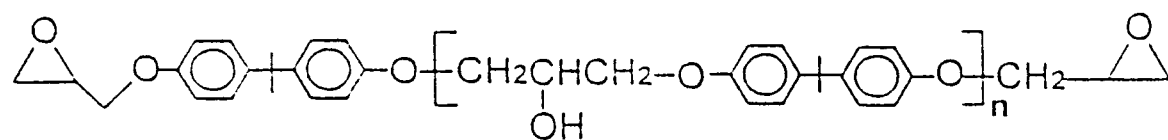
Scheme 5 水性環氧樹脂雙重硬化之反應



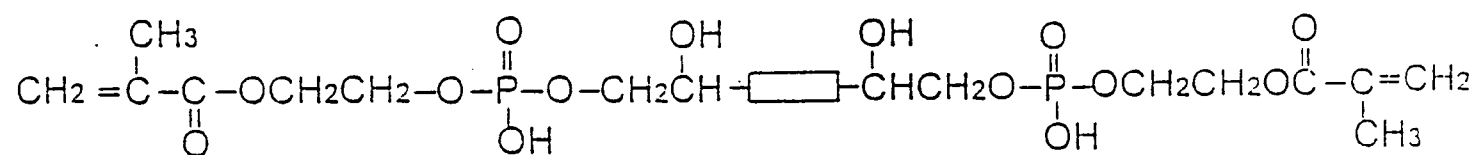
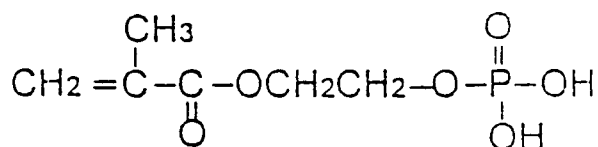
Scheme 6 含丙烯酸酯基膦酸之製備



Scheme 7 含磷酸自由基硬化行環氧樹脂之製備



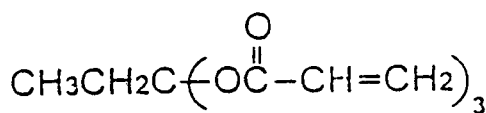
Epoxy Resin



EP-P-OH

Phosphonic Acid-Containing Epoxy Resin

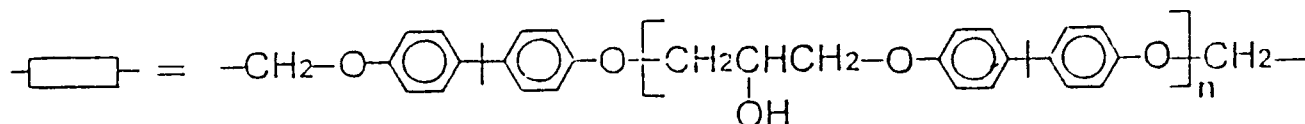
Δ or UV



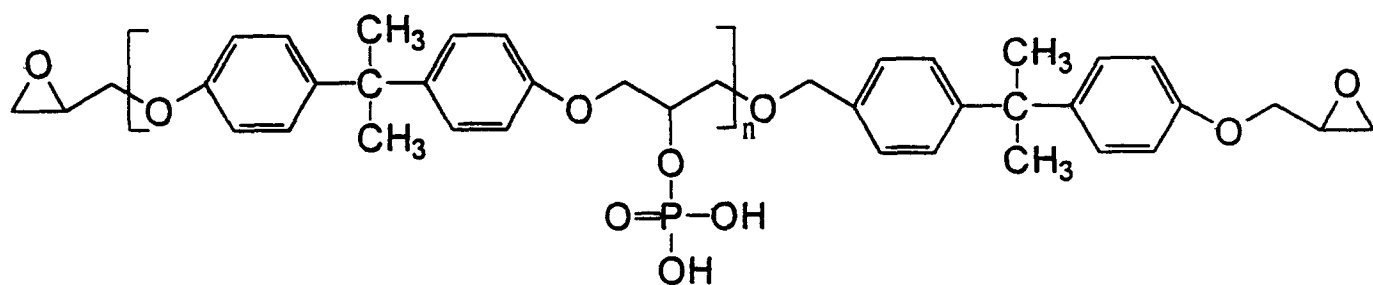
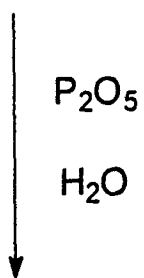
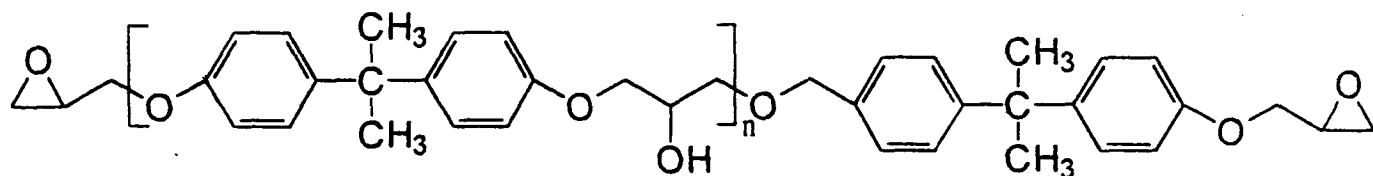
TMPTA



Thermal or UV-cured Epoxy Coatings



Containing Phosphorous Epoxy Resin



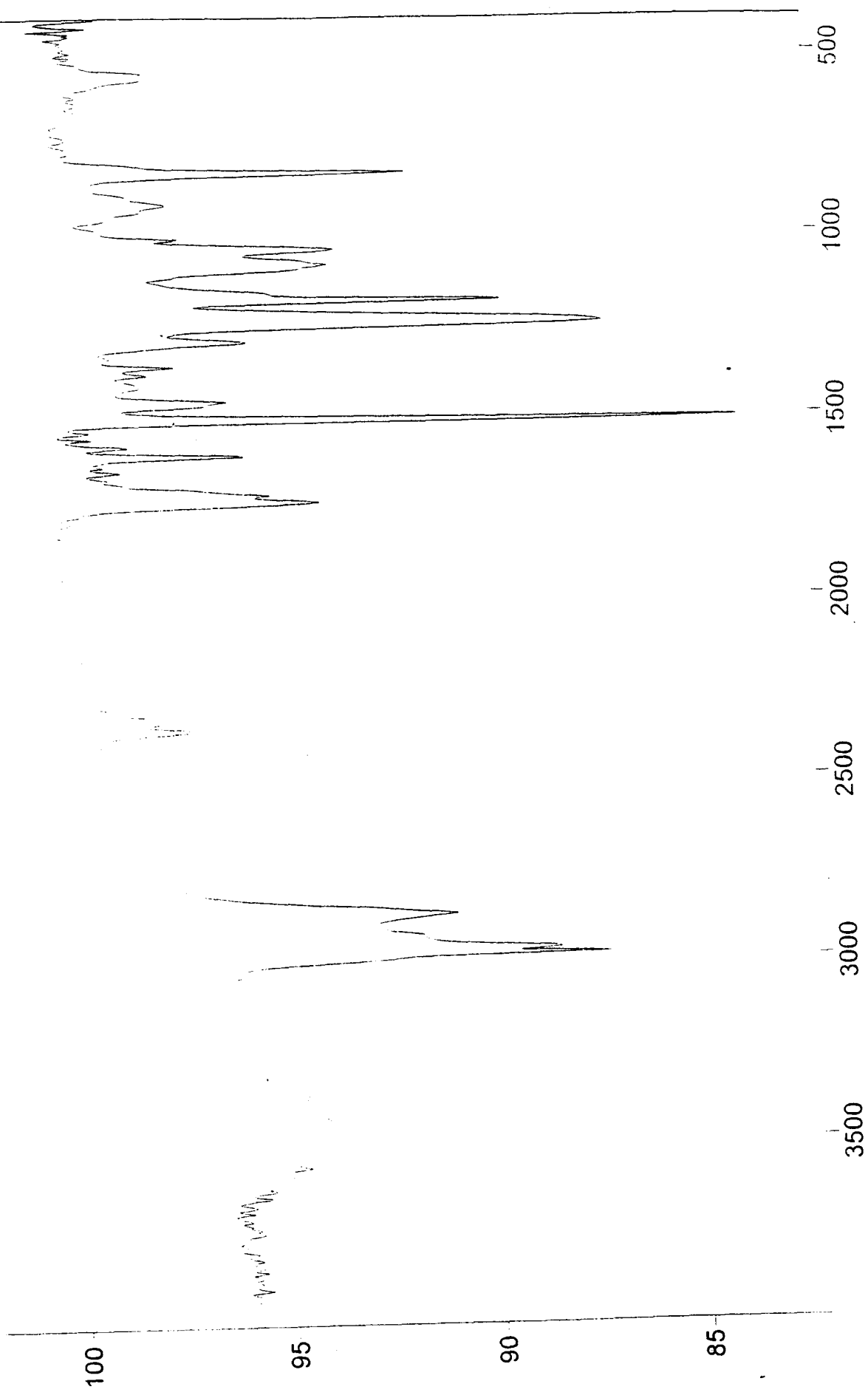


圖 1 半酯化環氧樹脂之 FT-IR 光譜

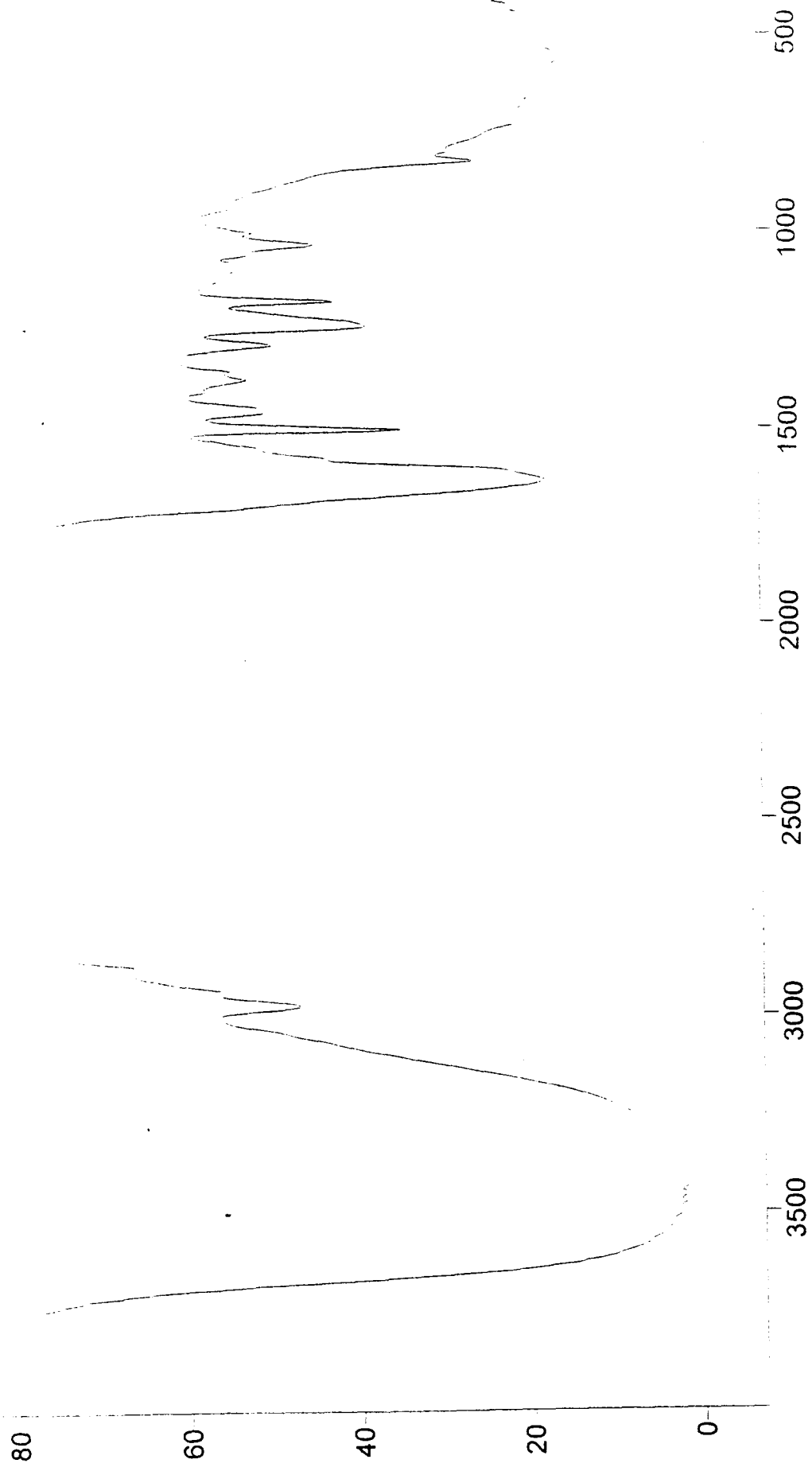


圖 2 水性化環氧樹脂之 FT-IR 光譜

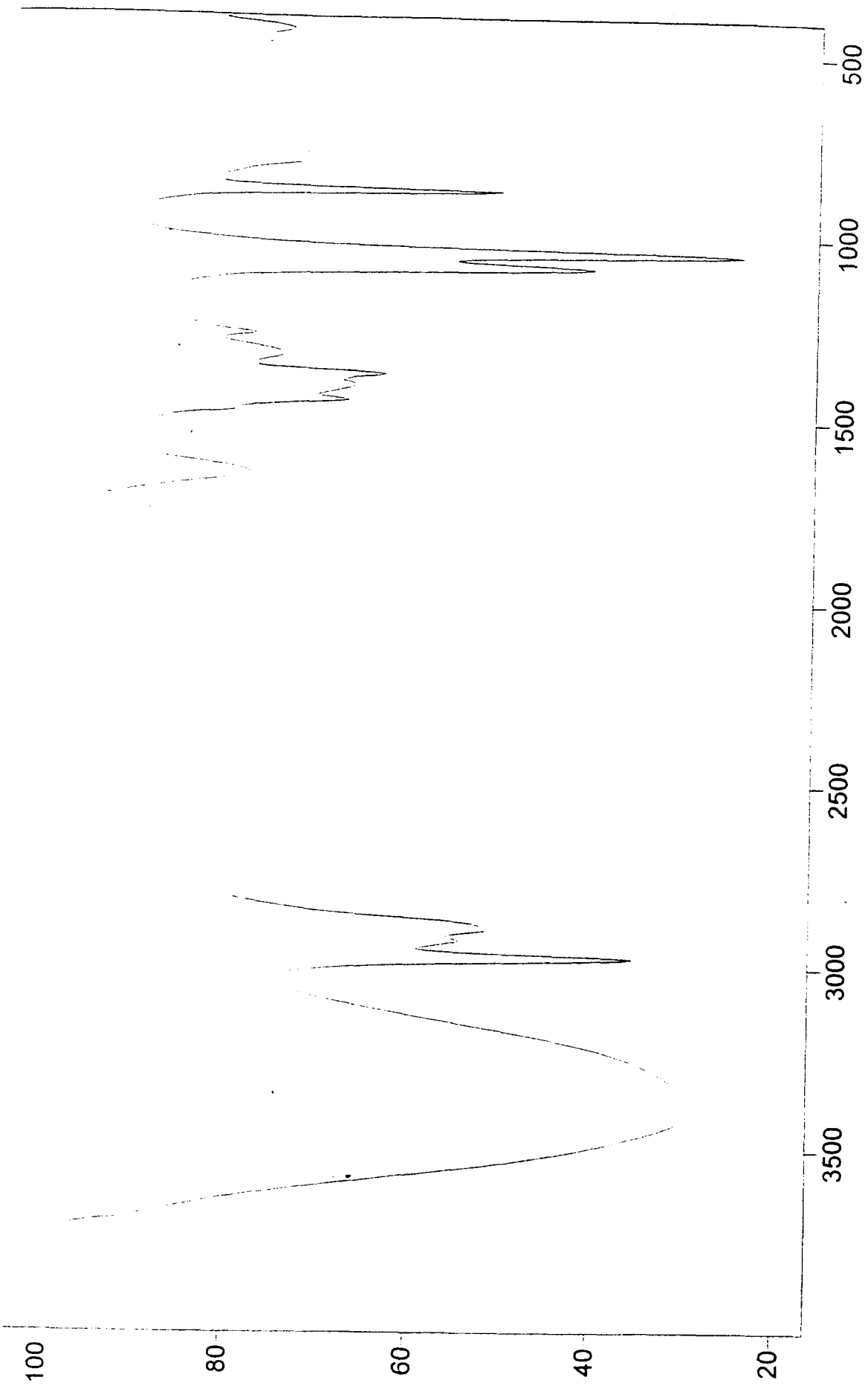


圖 3 純摻混共聚物之 FT-IR 光譜

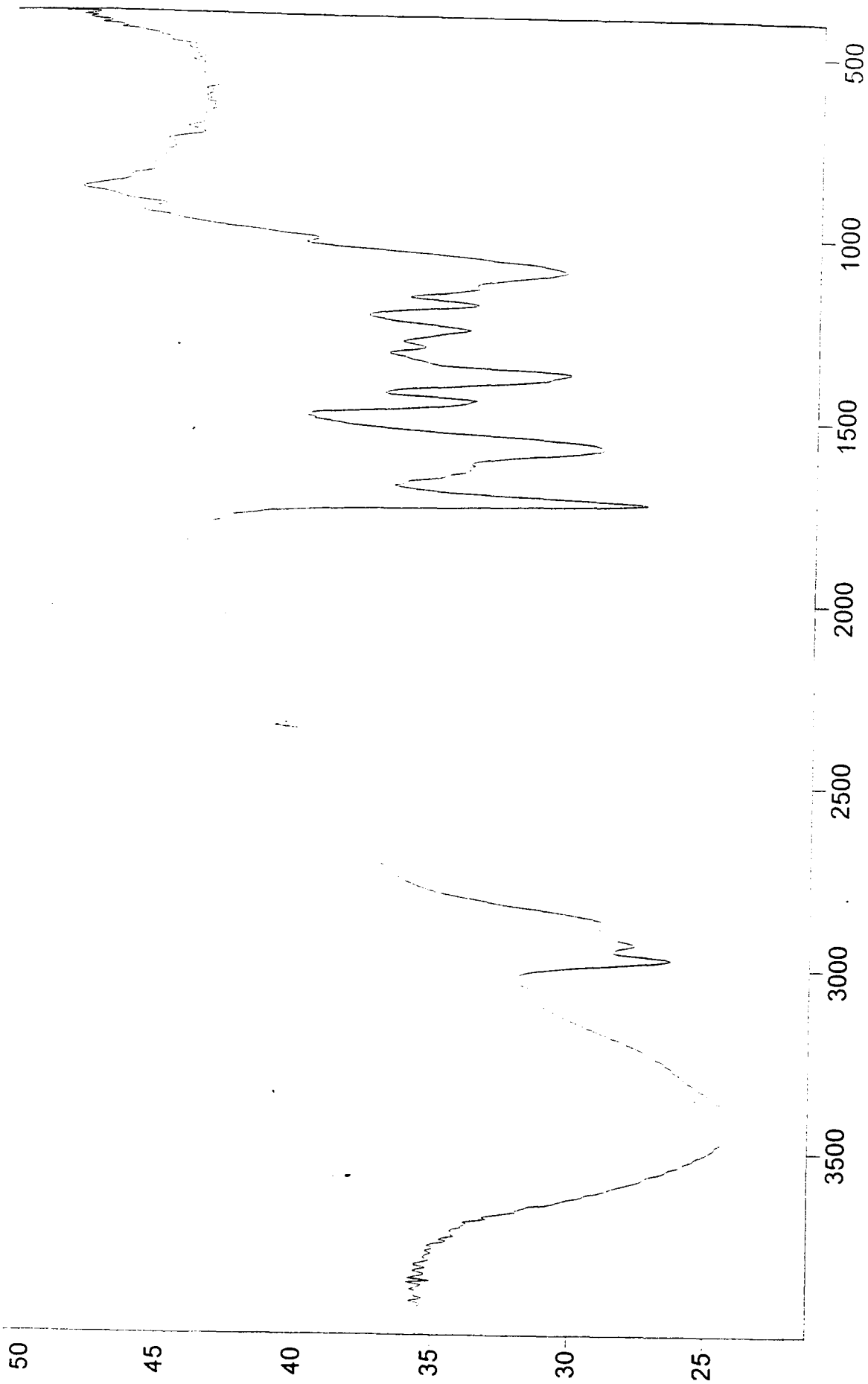


圖 4 摻混共聚物與雙元次乙亞胺架橋劑(TPGDA-AZ)之模型反應 FT-IR

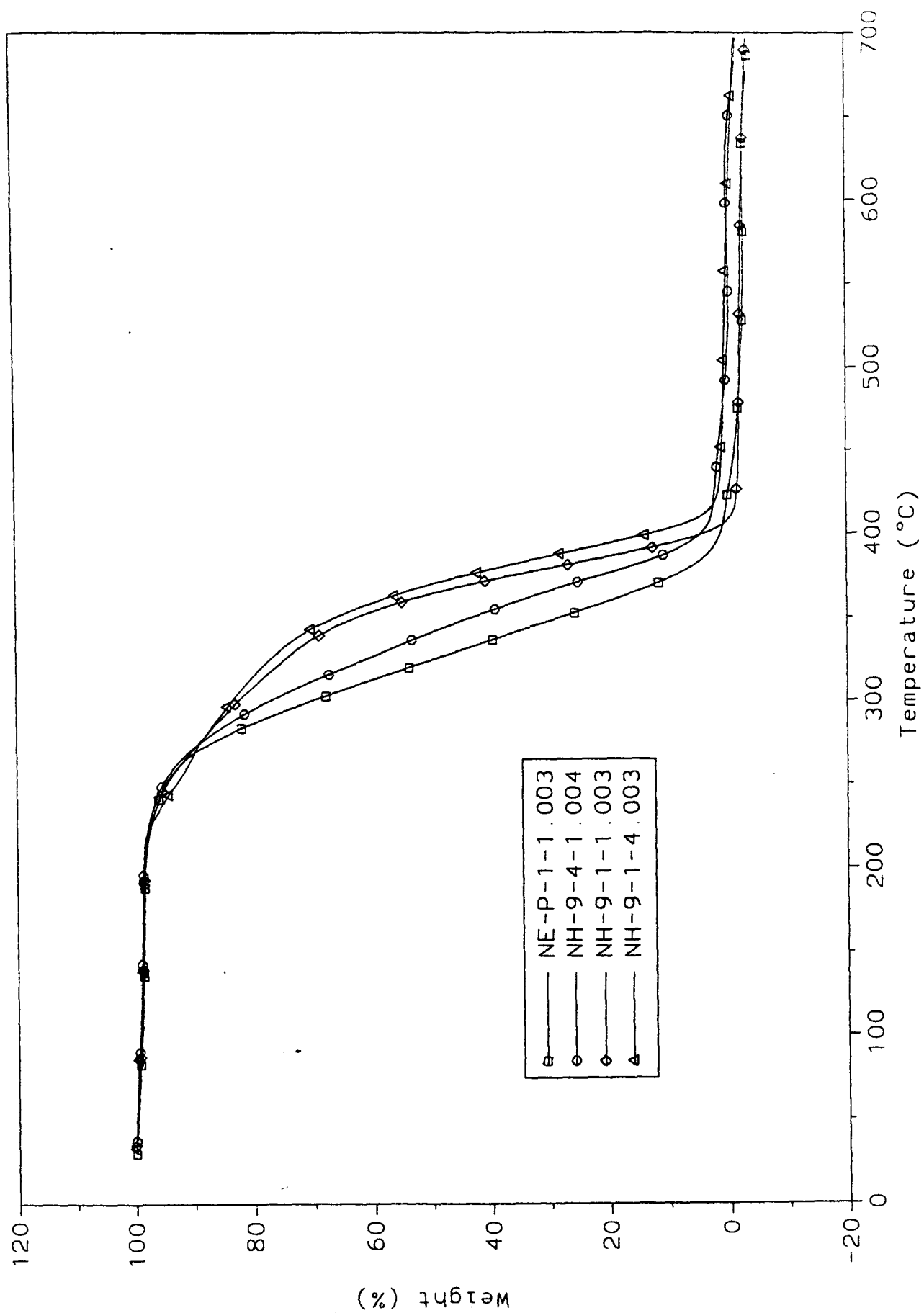


圖 5 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPTA-AZ 在常溫下反應成膜

於氮氣系統中之熱重分析(TGA)圖

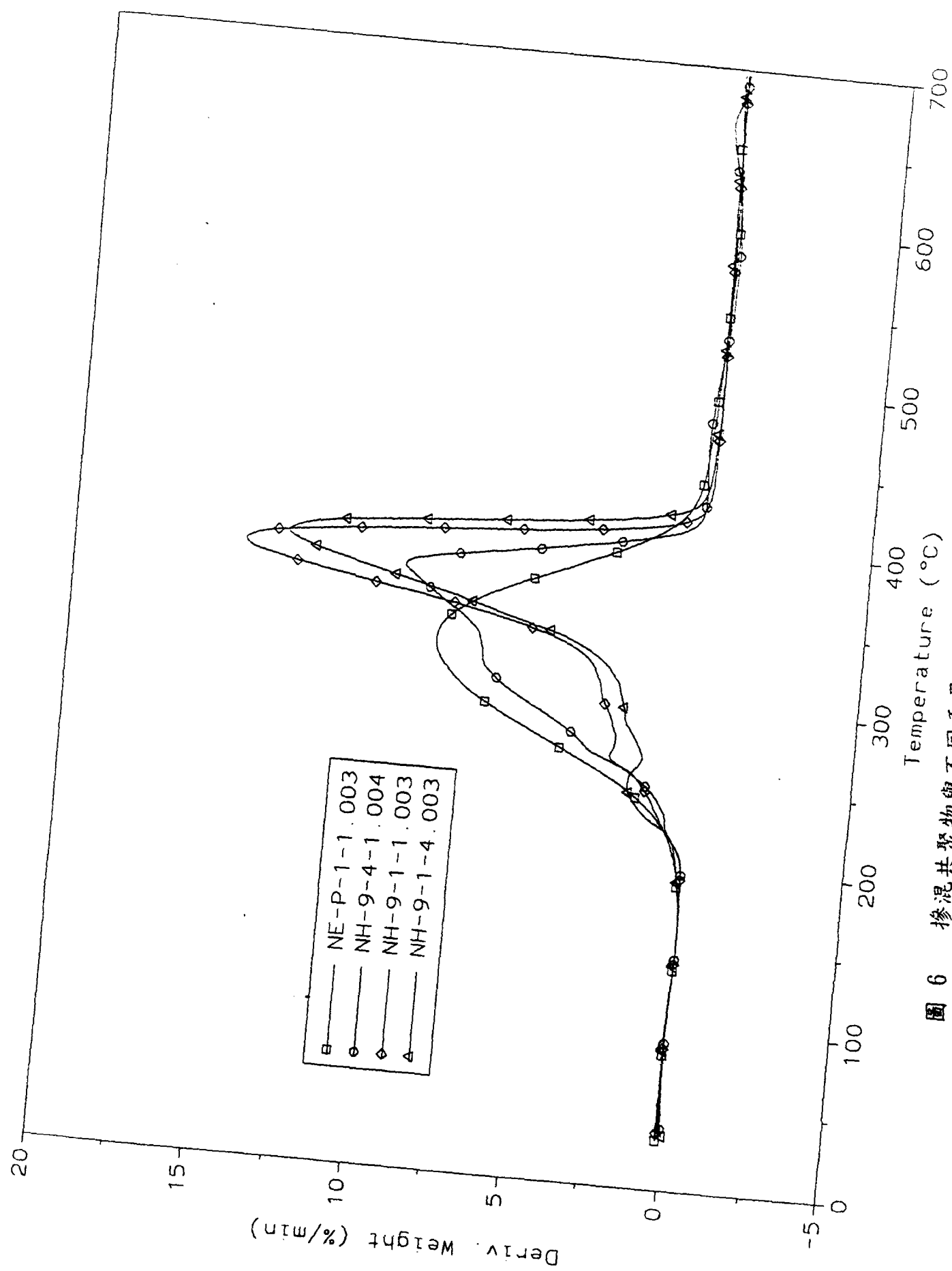


圖 6 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPTA-AZ 在常溫下反應成膜
於氮氣系統中之一次微分熱重分析(DTA)圖

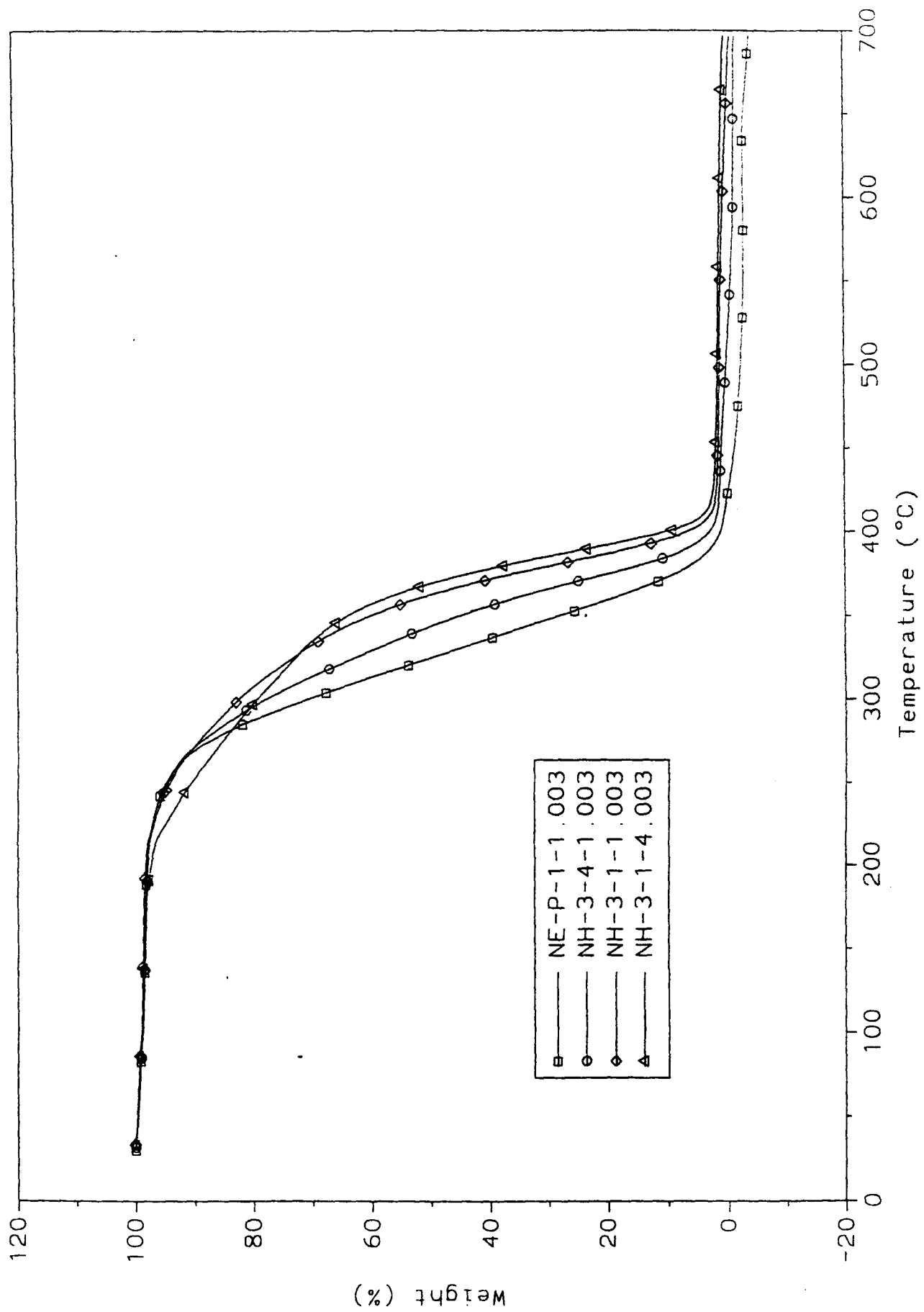


圖 7 摻混共聚物與不同重量百分比之 TPGDA-AZ 在常溫下反應成膜

於氮氣系統中之熱重分析(TGA)圖

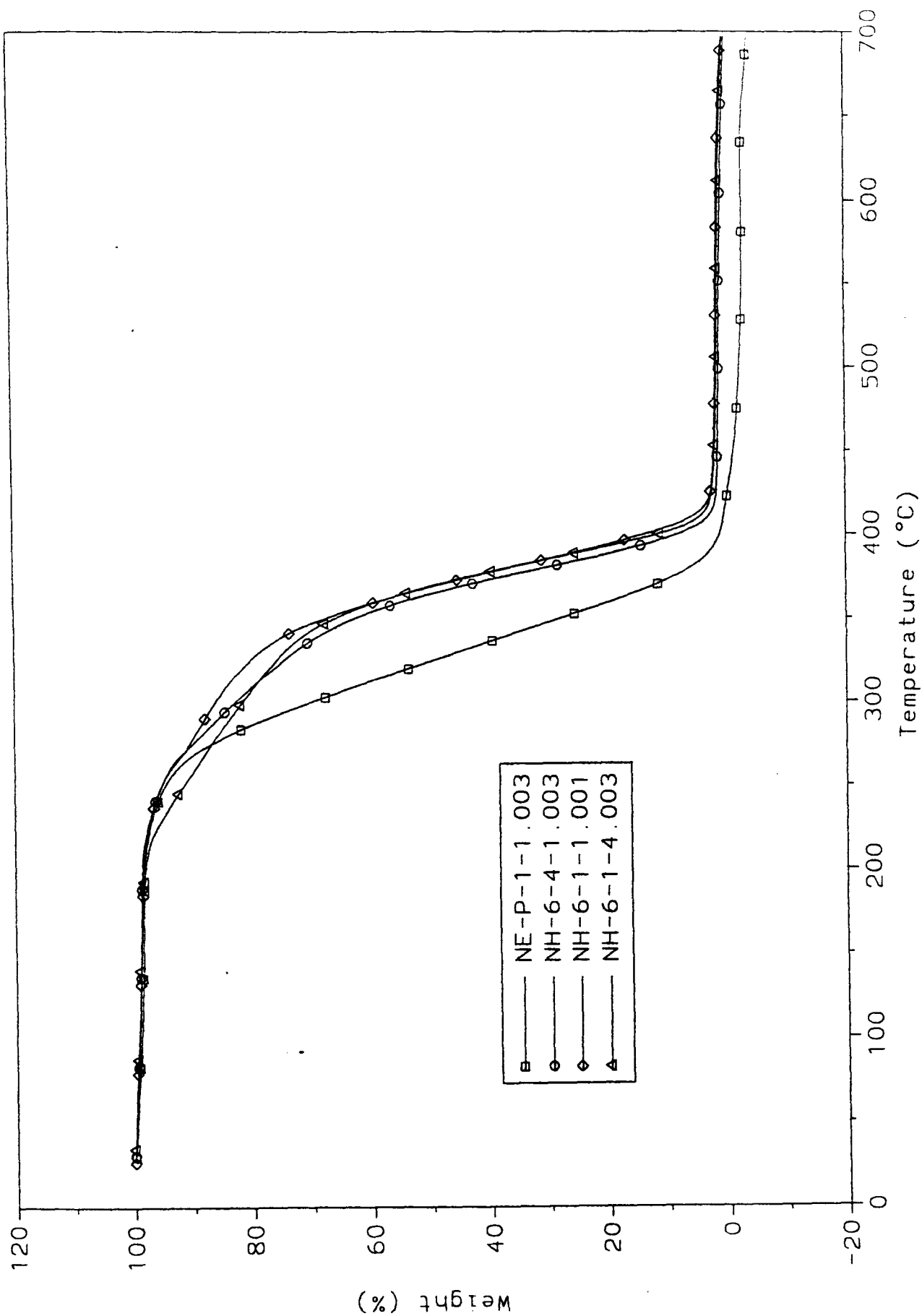


圖 8 摻混共聚物與不同重量百分比之 HDDA-AZ 在常溫下反應成膜

於氮氣系統中之熱重分析(TGA)圖

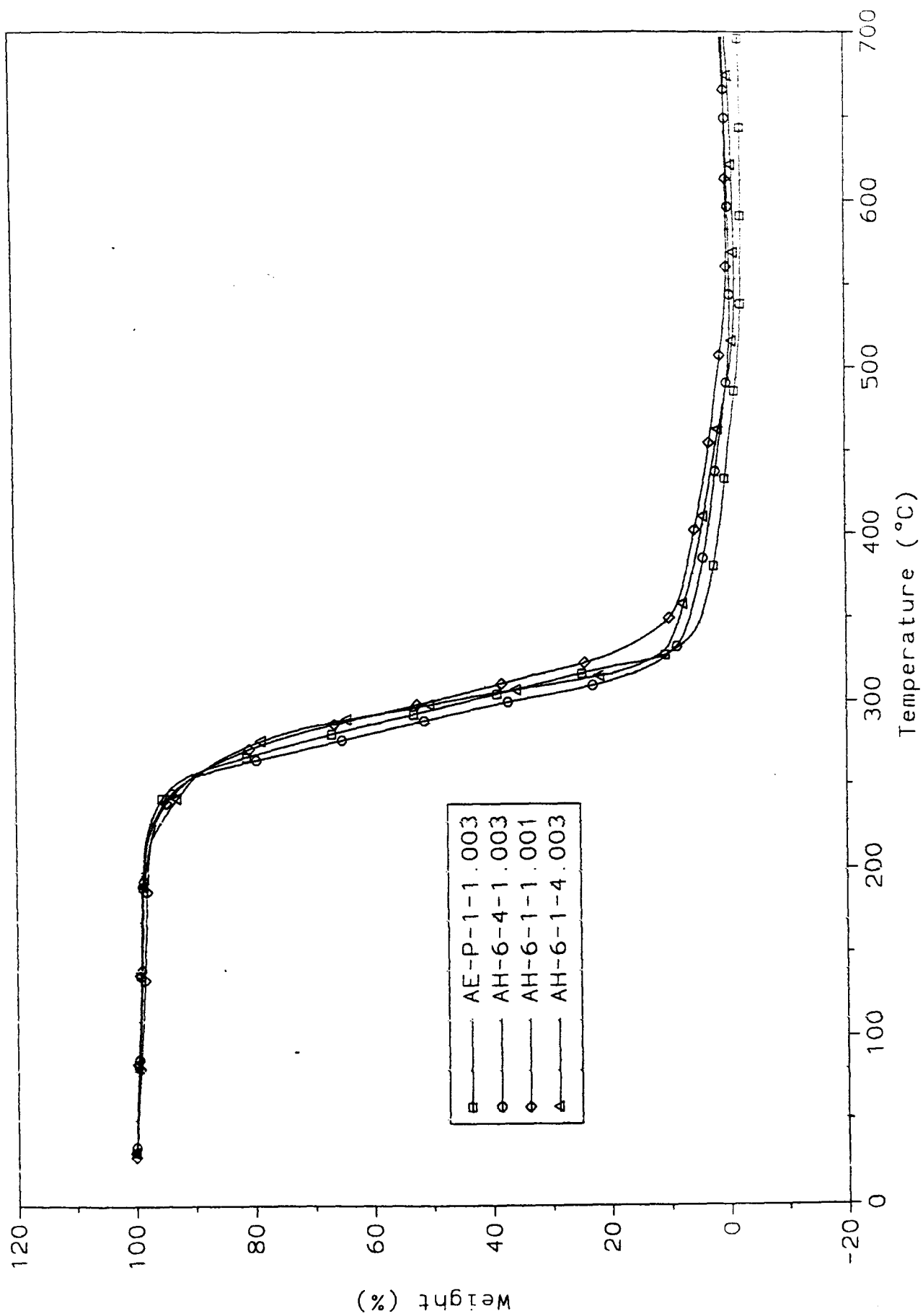


圖 9 摻混共聚物與不同重量百分比之 HDDA-AZ 在常溫下反應成膜
於空氣系統中之熱重分析(TGA)圖

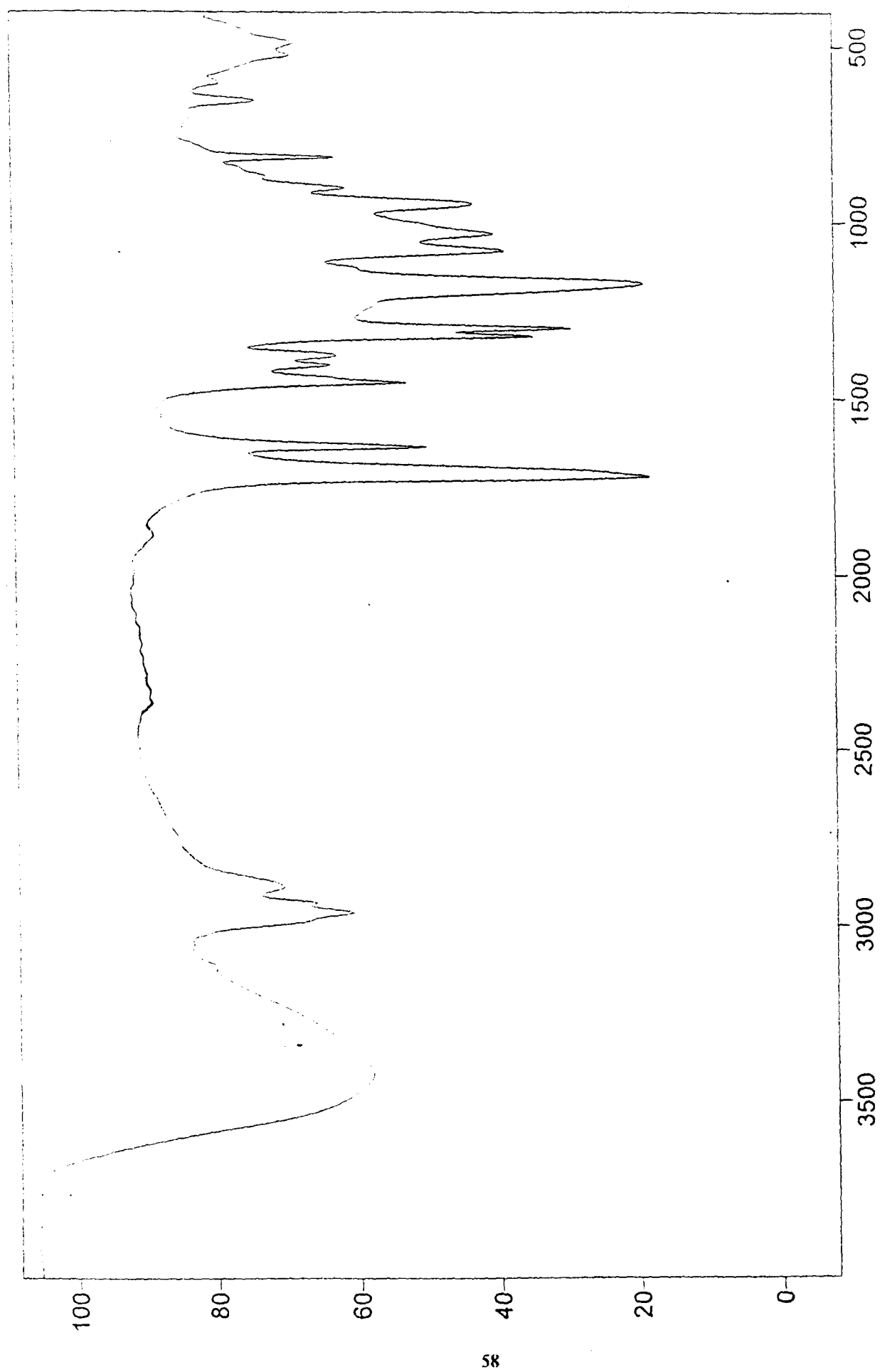


圖 10 HEMA-P-OH 之紅外光譜

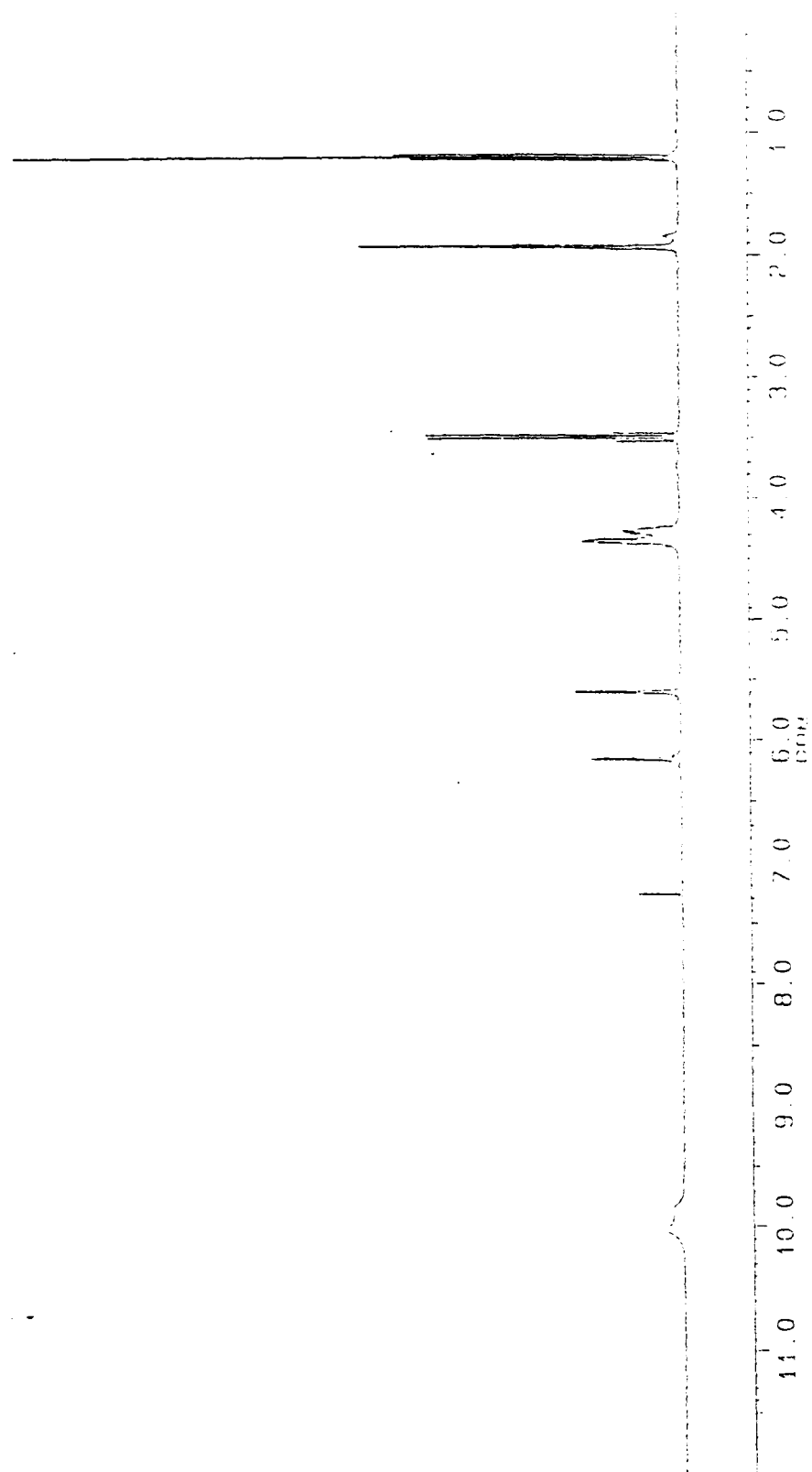


圖 11 HEMA-P-OH 之 ^1H -NMR 光譜

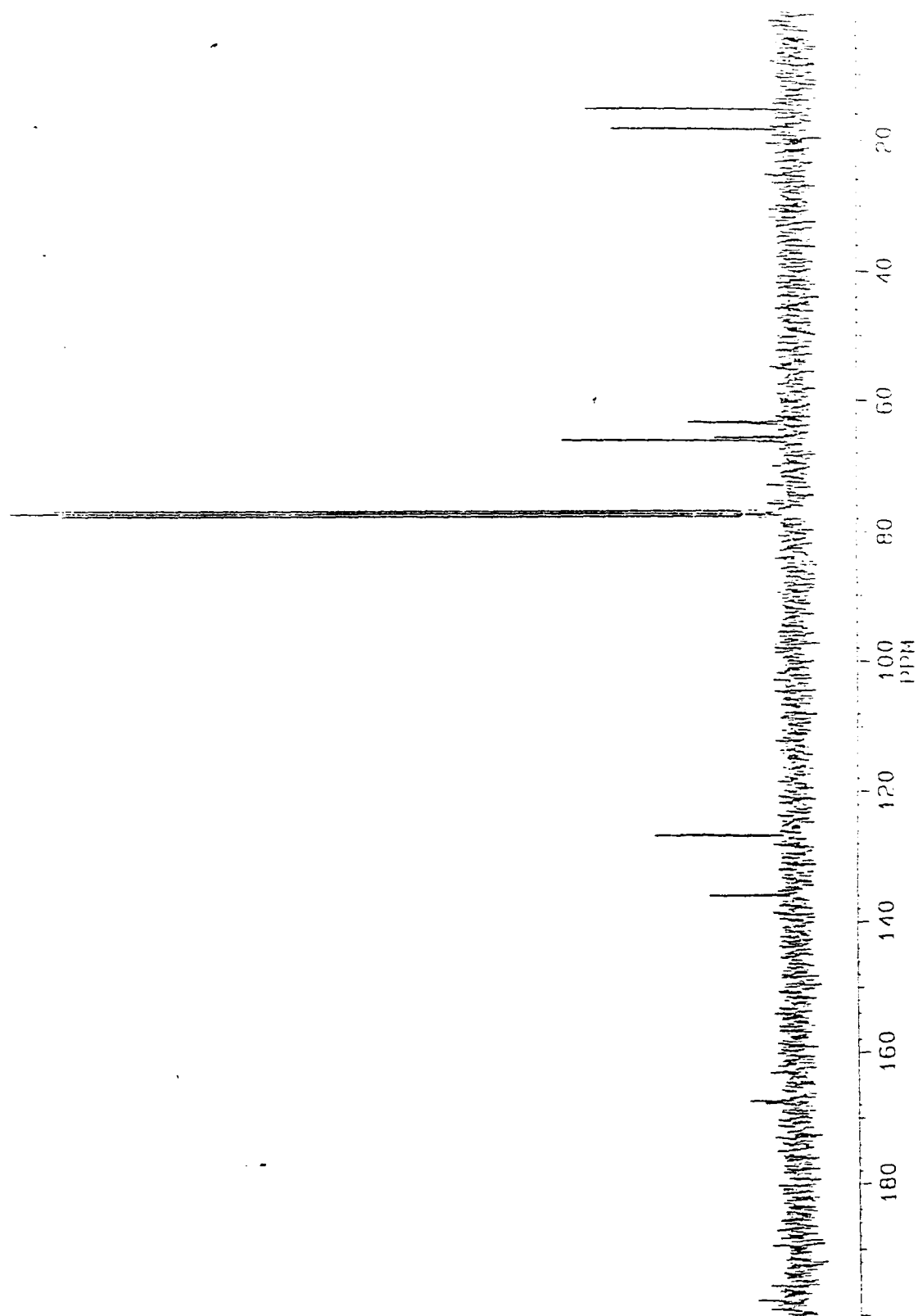


圖 12 HEMA-P-OH 之 ^{13}C -NMR 光譜

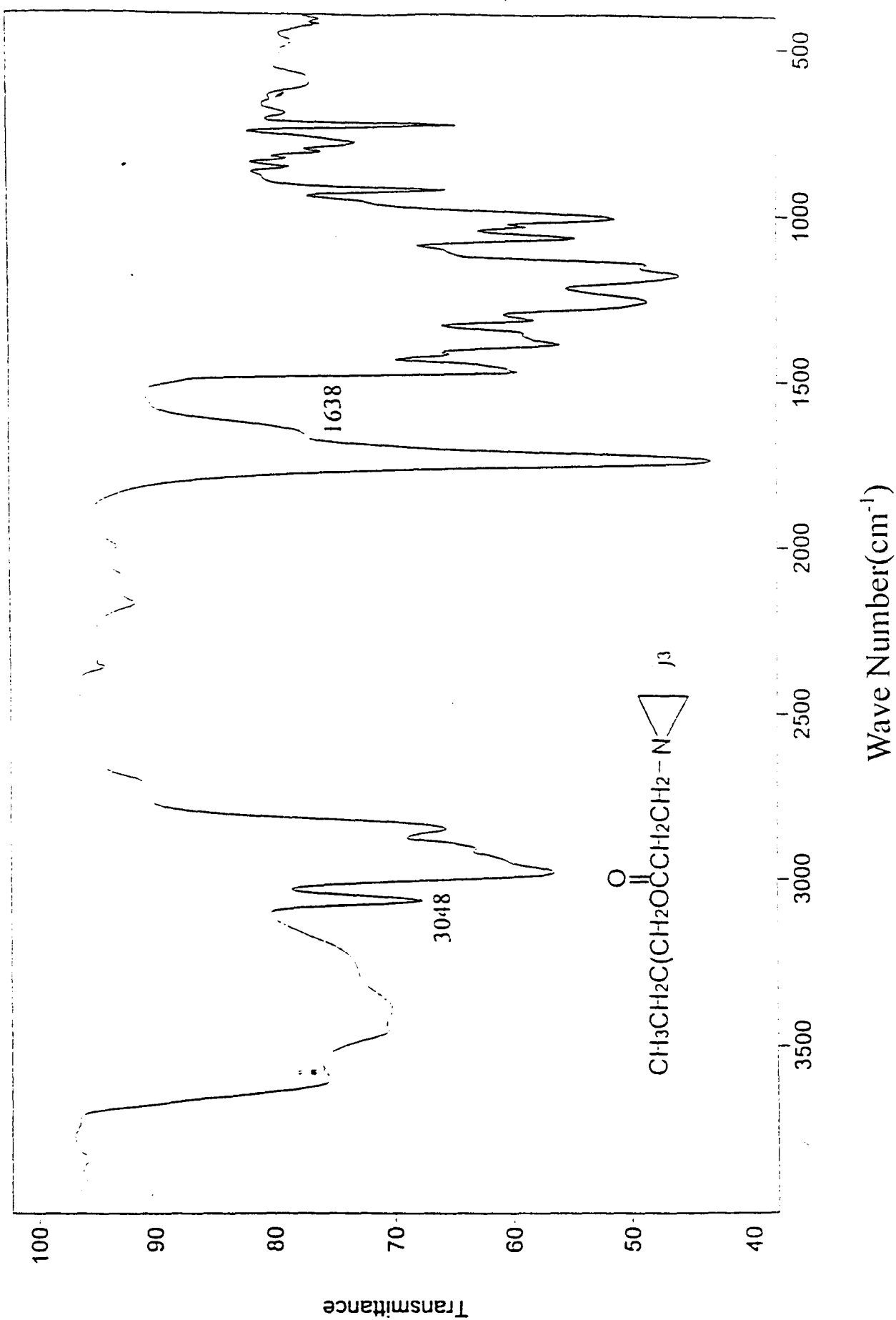
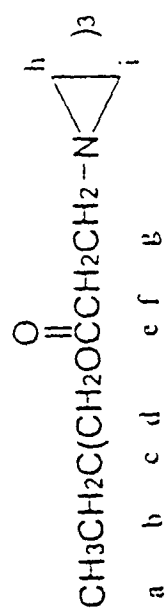


圖 13 TMPTA-AZ(Trimethylpropane tri (aziridinepropionate))之 FT-IR 光譜



图 14 TMPA-AZ(Trimethylpropane tri (aziridinepropionate))之 $^1\text{H-NMR}$ 光谱



;

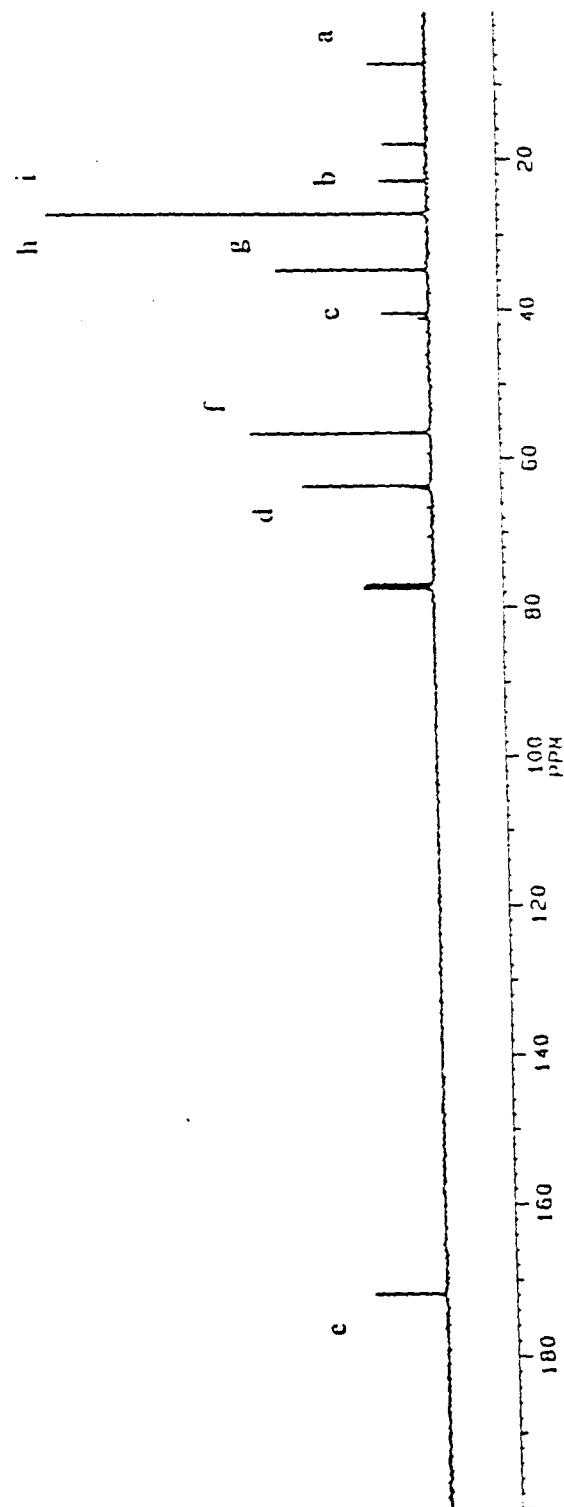


圖 15 TMPTA-AZ(Trimethylpropane tri (aziridinepropionate))之 ^{13}C -NMR 光譜

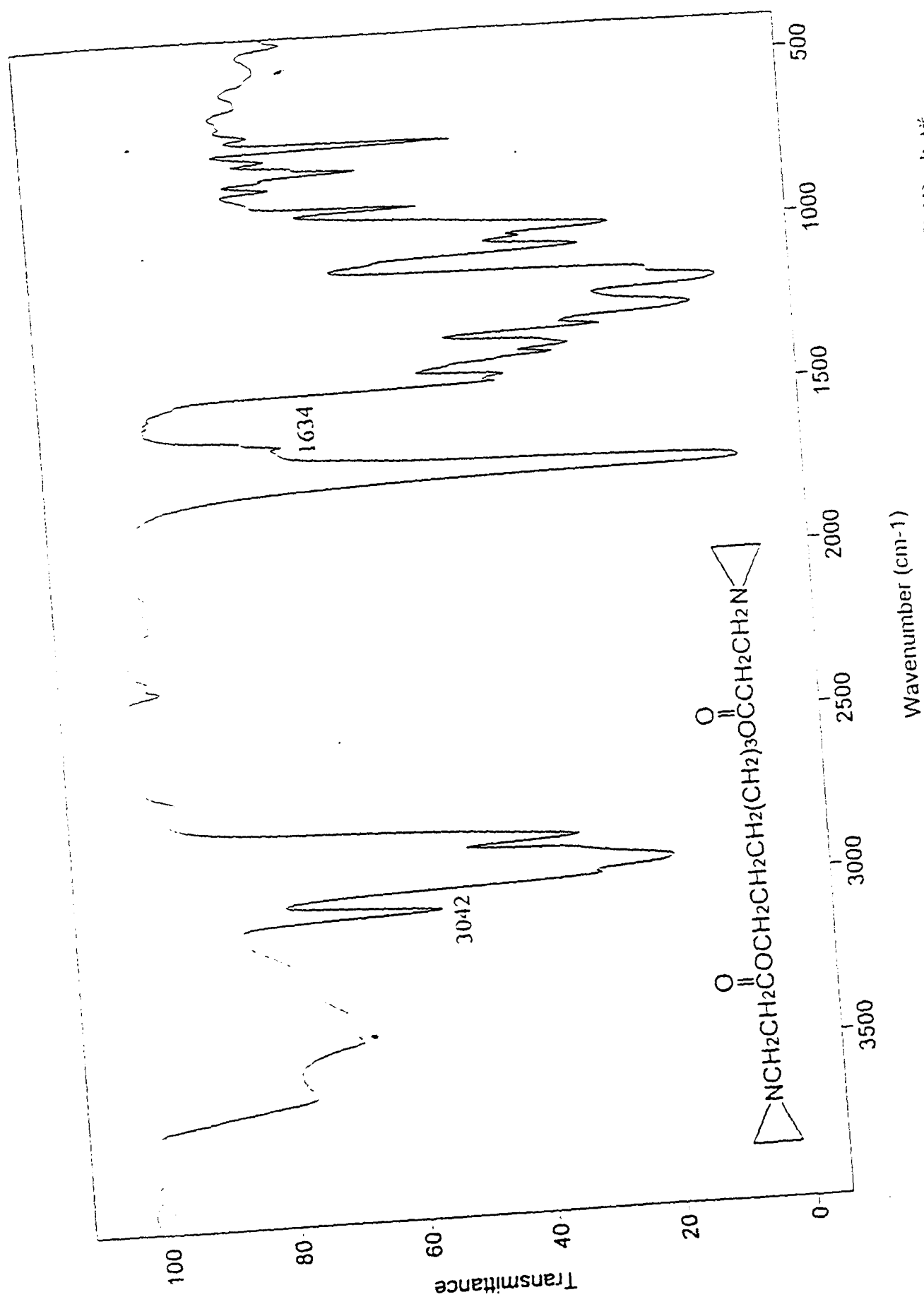


圖 16 IIDDA-AZ(1,6-Hexanediol di (aziridinepropionate))之 FT-IR 光譜

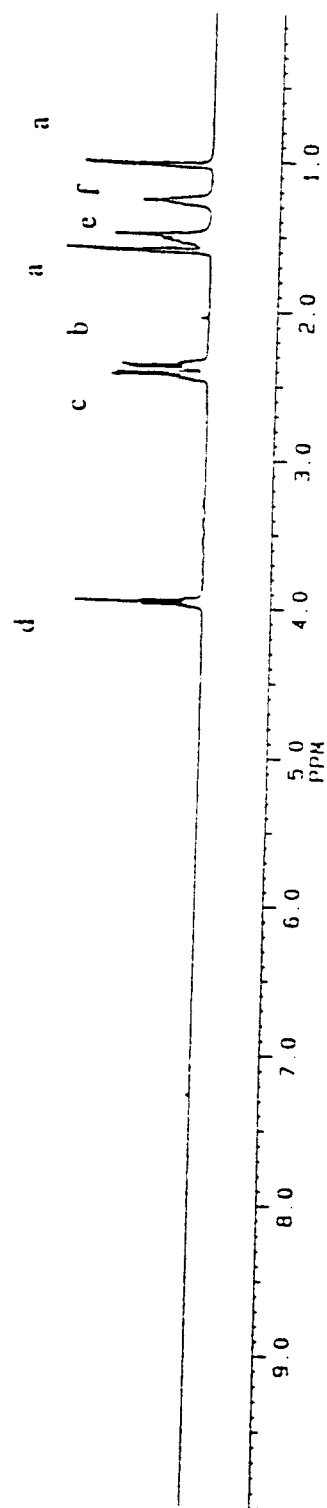
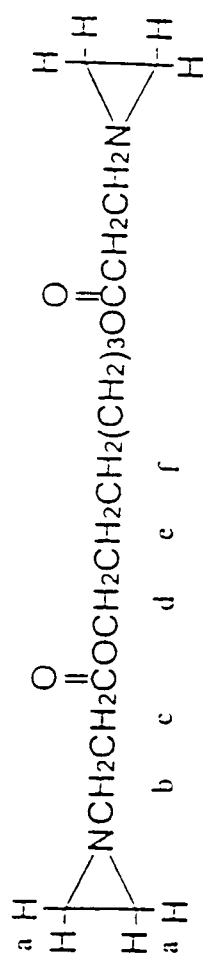


圖 17 HDDA-AZ(1,6-Hexanediol di (aziridinepropionate))之 ¹H-NMR 光譜

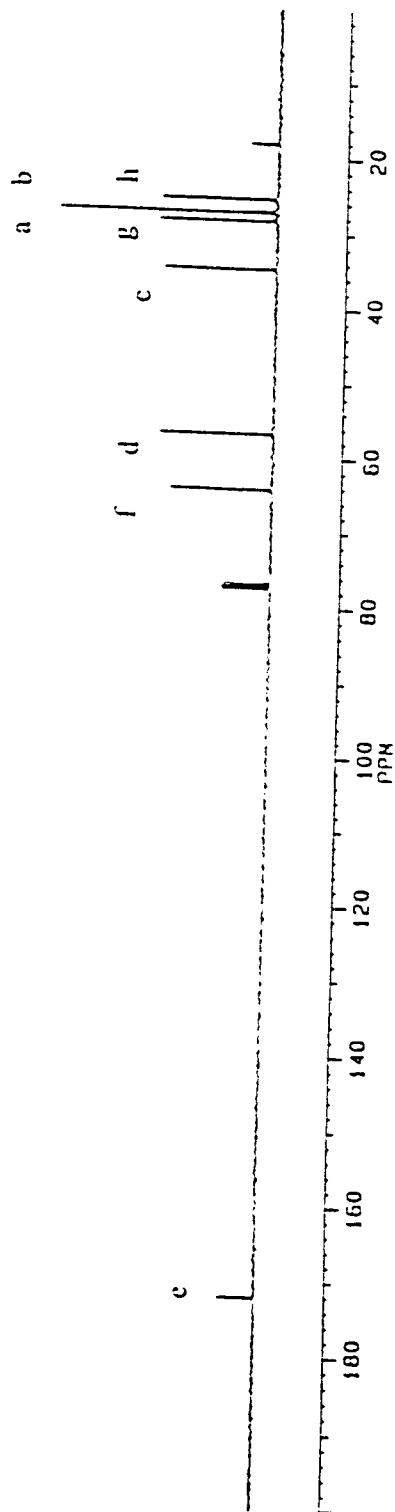
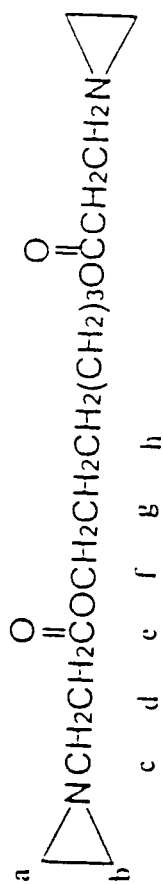


圖 18 HDDA-AZ(1,6-Hexanediol di (aziridinepropionate))之 ^{13}C -NMR 光譜

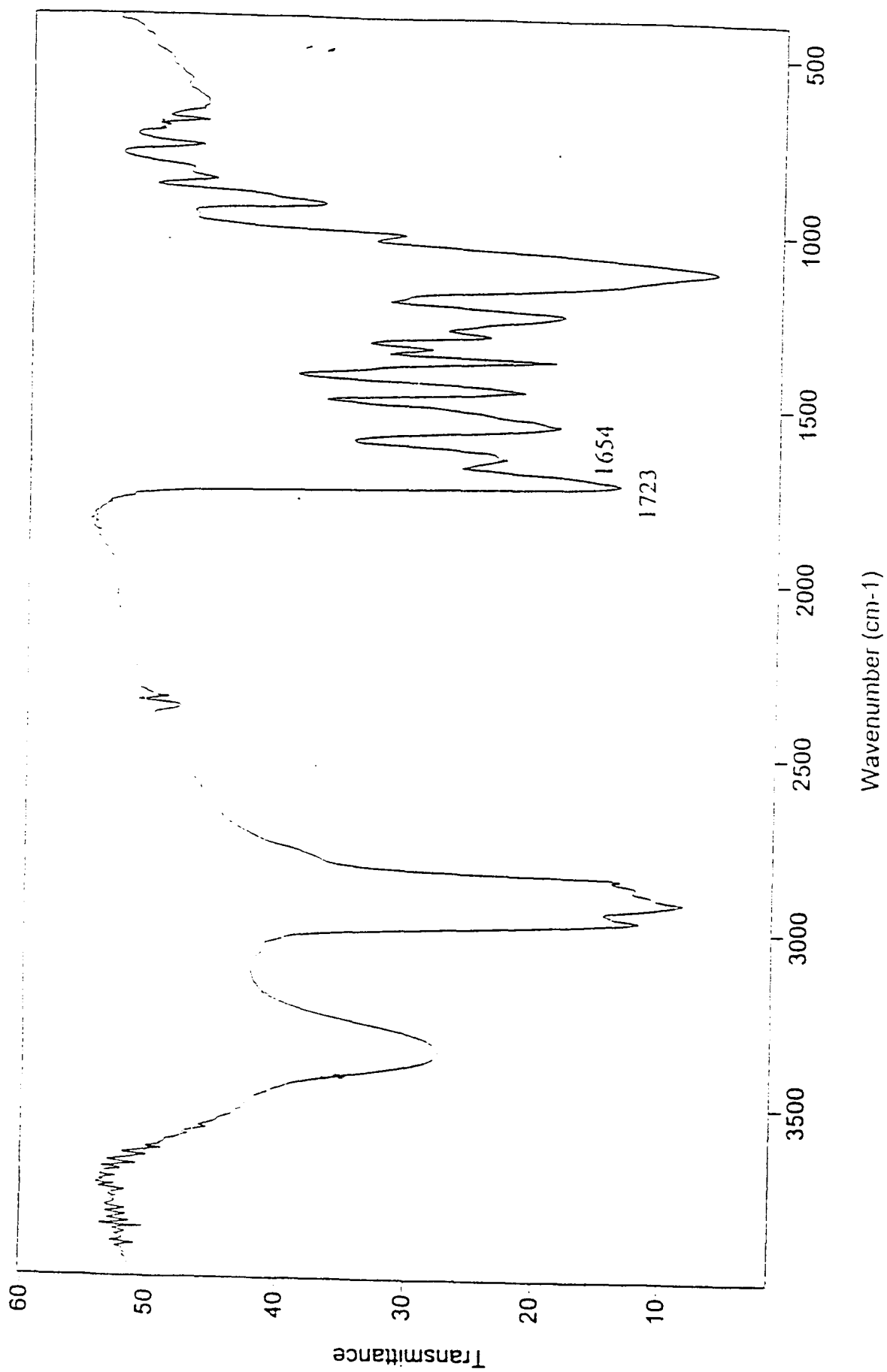


圖 19 純摻混共聚物之 FT-IR 光譜

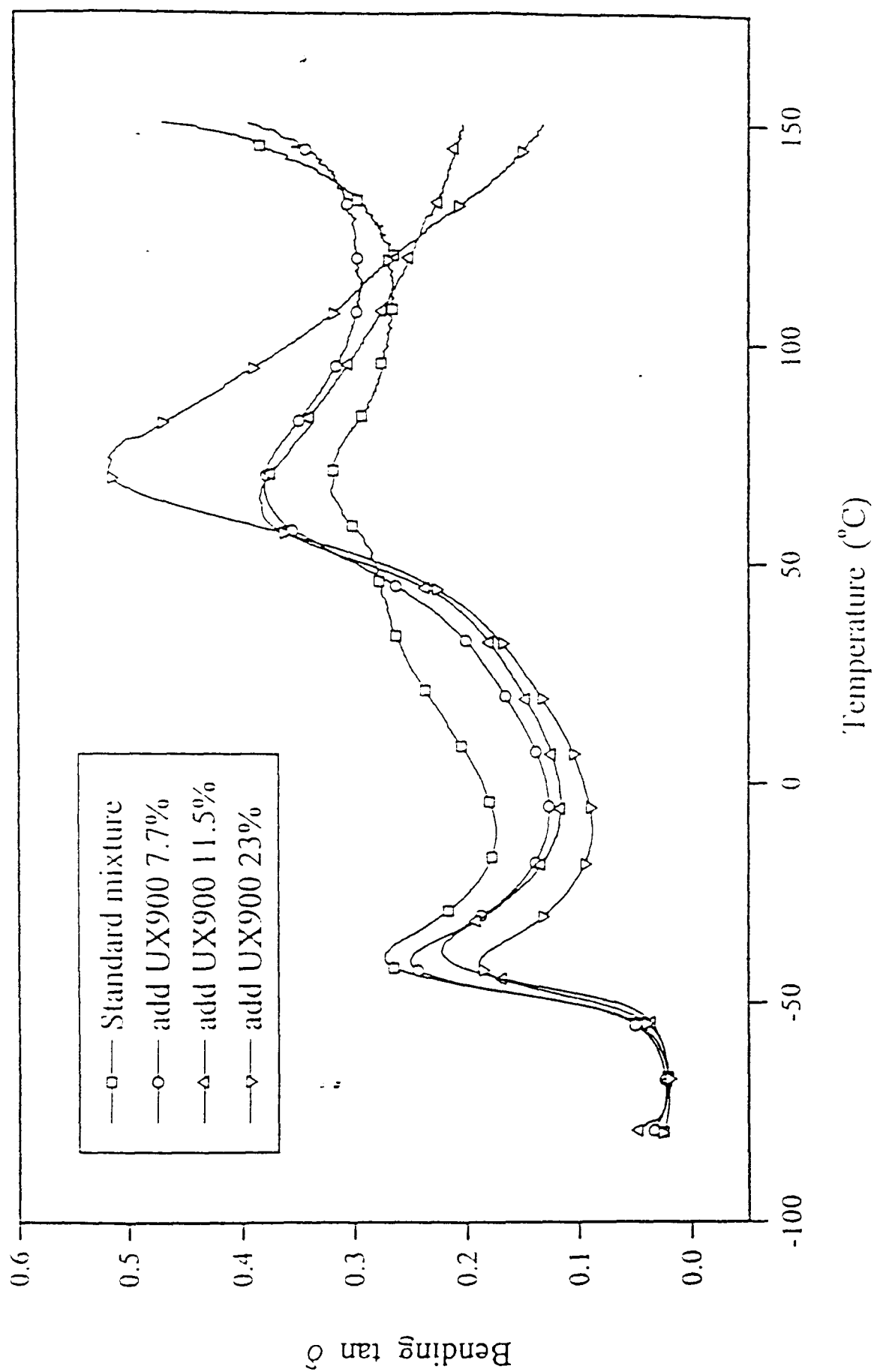


圖 20 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPIA-AZ 在常溫下反應成膜之 $\tan \delta$ 對溫度
的 DMTA 圖

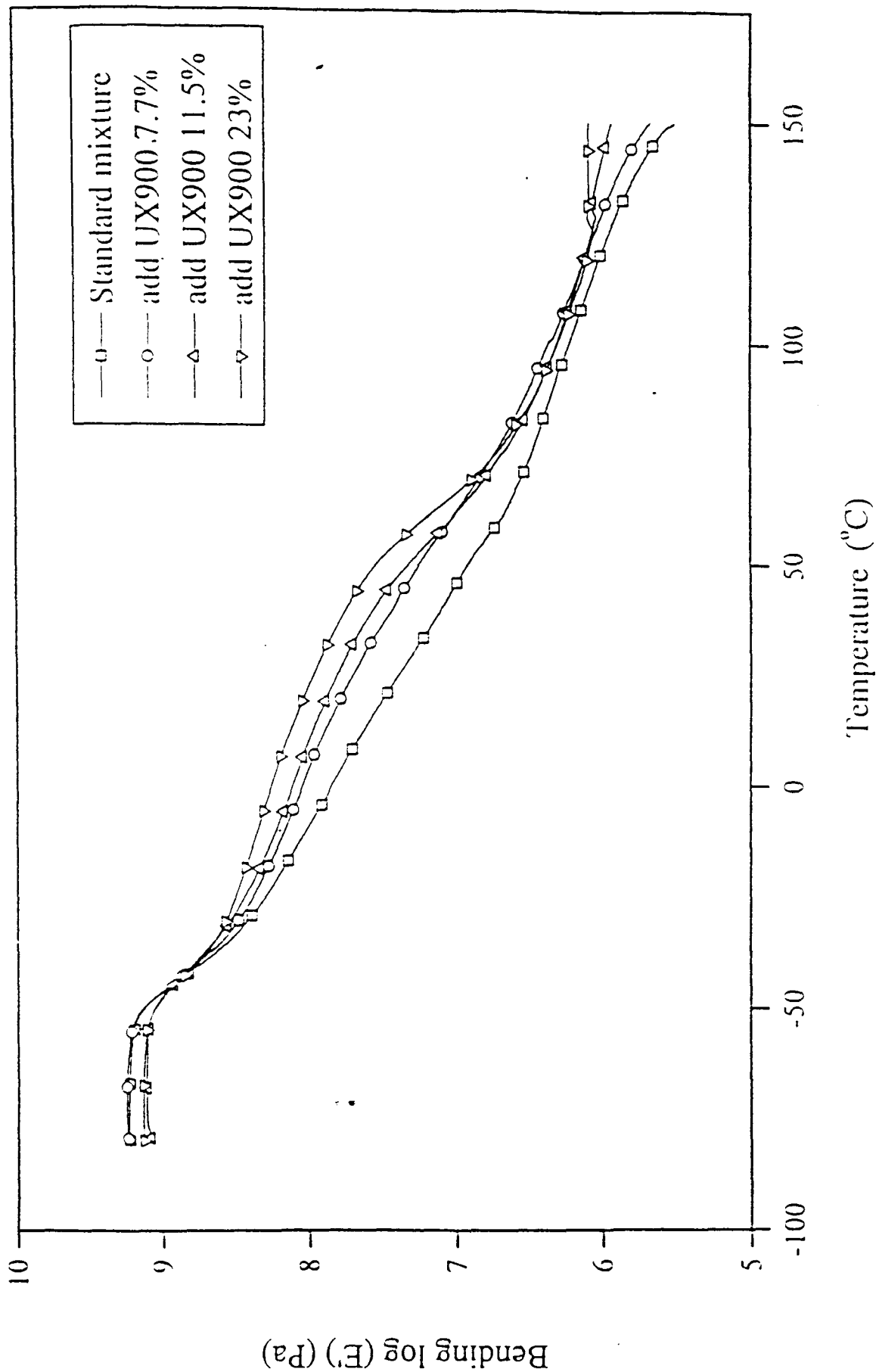


圖 21 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPFA-AZ 在常溫下反應成膜之 E' 對溫度的 DMTA 圖

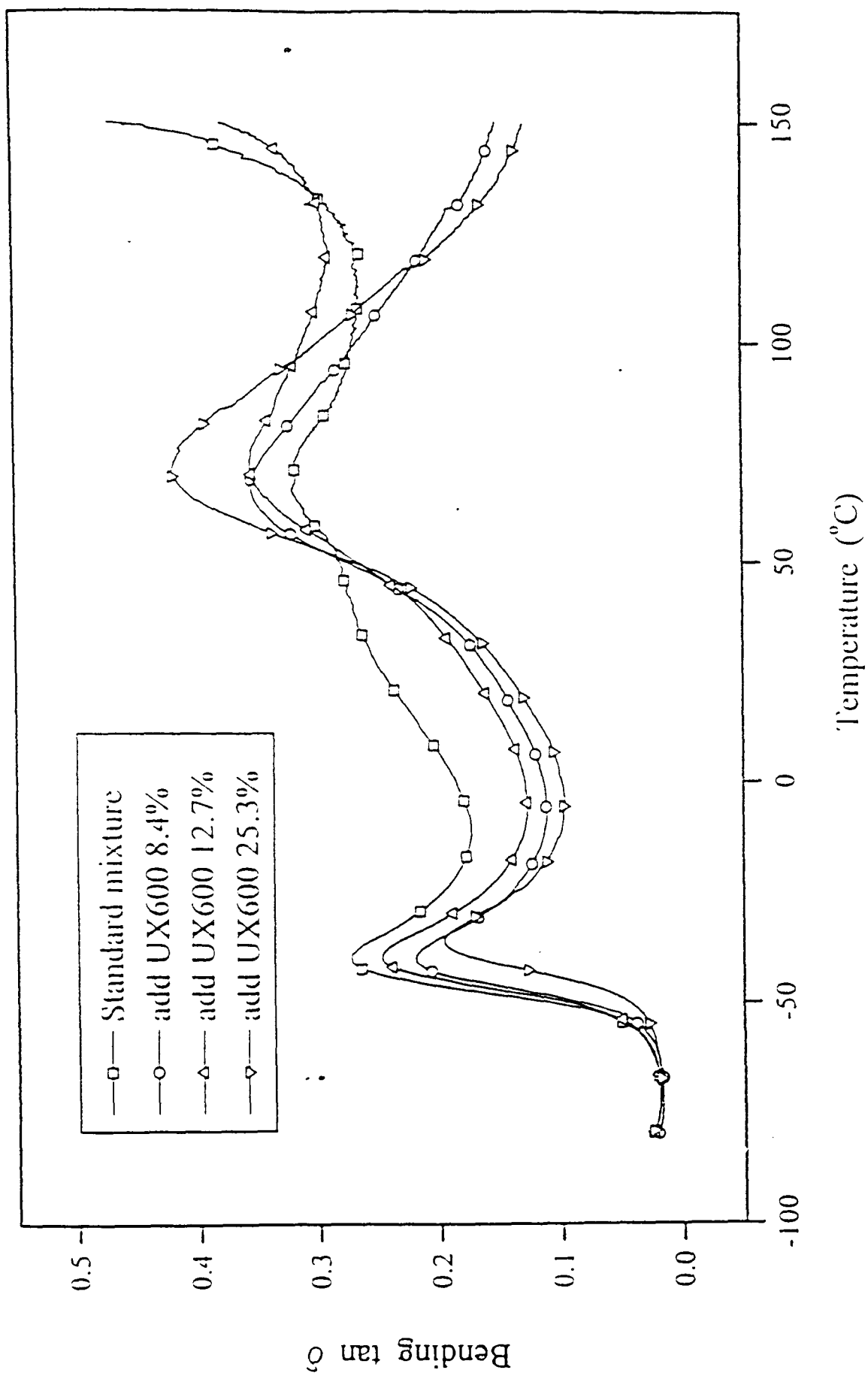


圖 22 摻混共聚物與不同重量百分比例之 TMPFA-AZ 在常溫下反應成膜之 $\tan \delta$ 對溫度
的 DMTA 圖

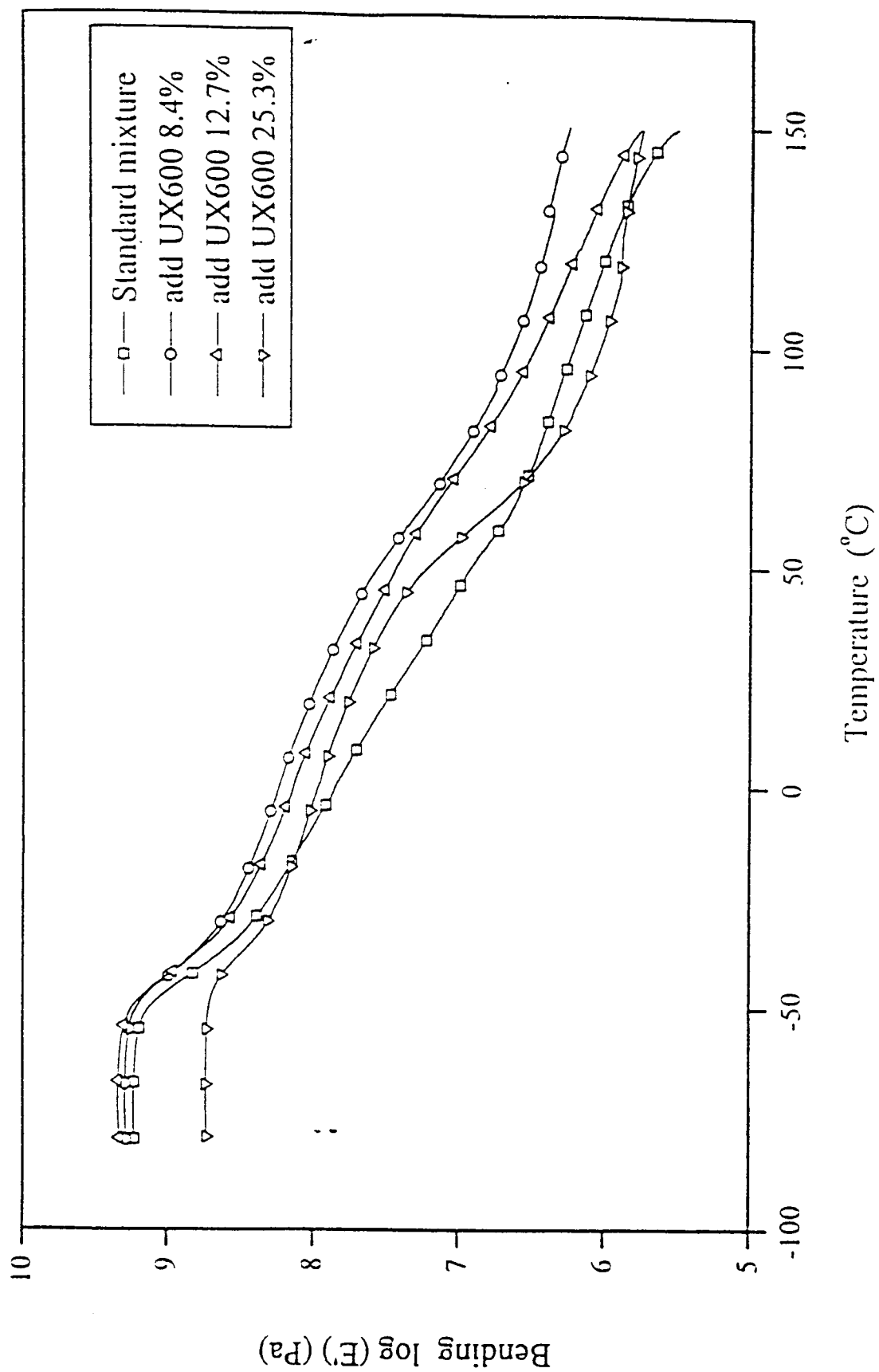


圖 23 摻混共聚物與不同重量百分比例之 TMPTA-AZ 在常溫下反應成膜之 E' 對溫度的 DMTA 圖

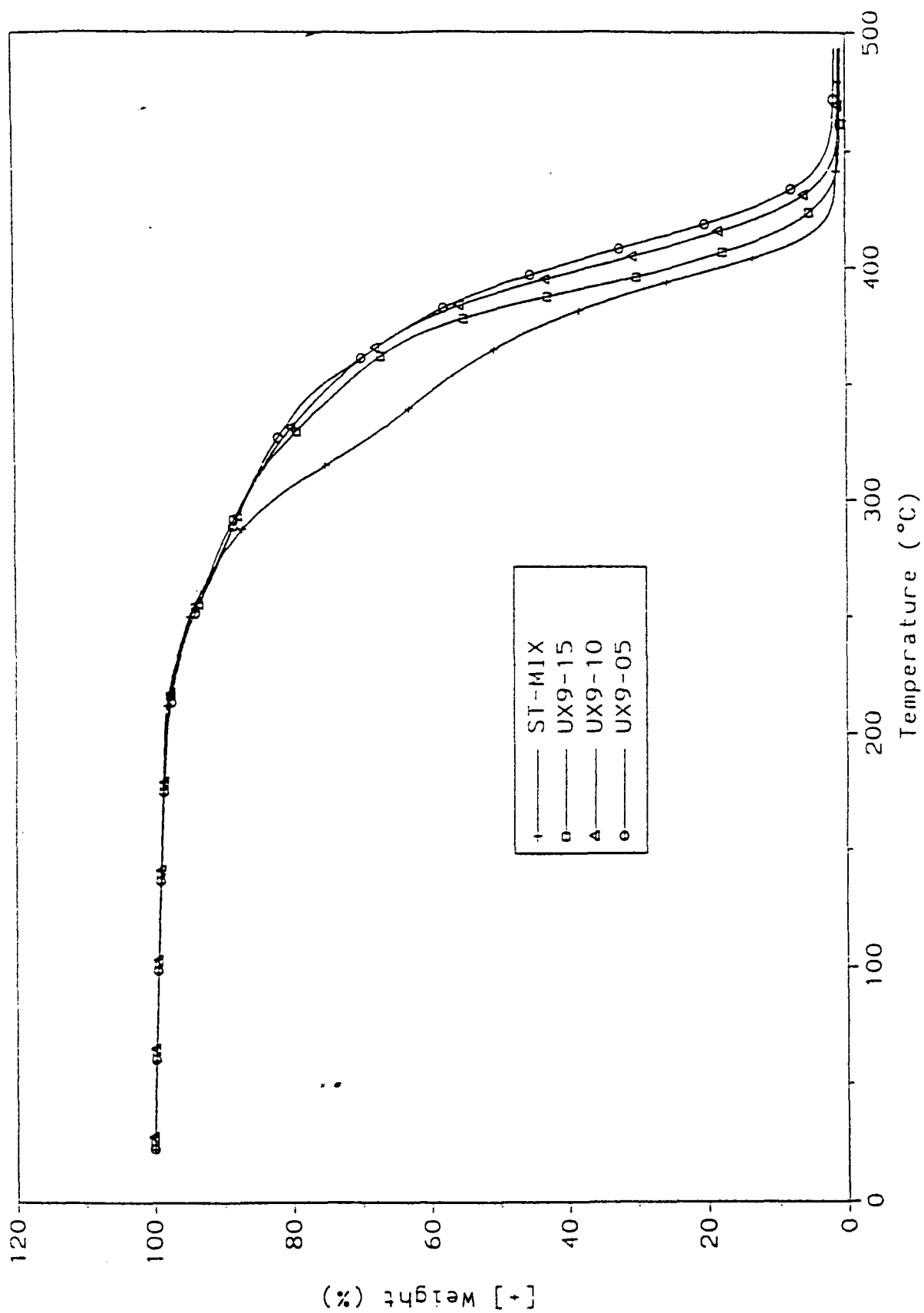


圖 24 摻混共聚物與不同重量百分比例之 TMP1A-AZ 在常溫下反應成膜於氮氣系統中之熱重分析 (TGA) 圖

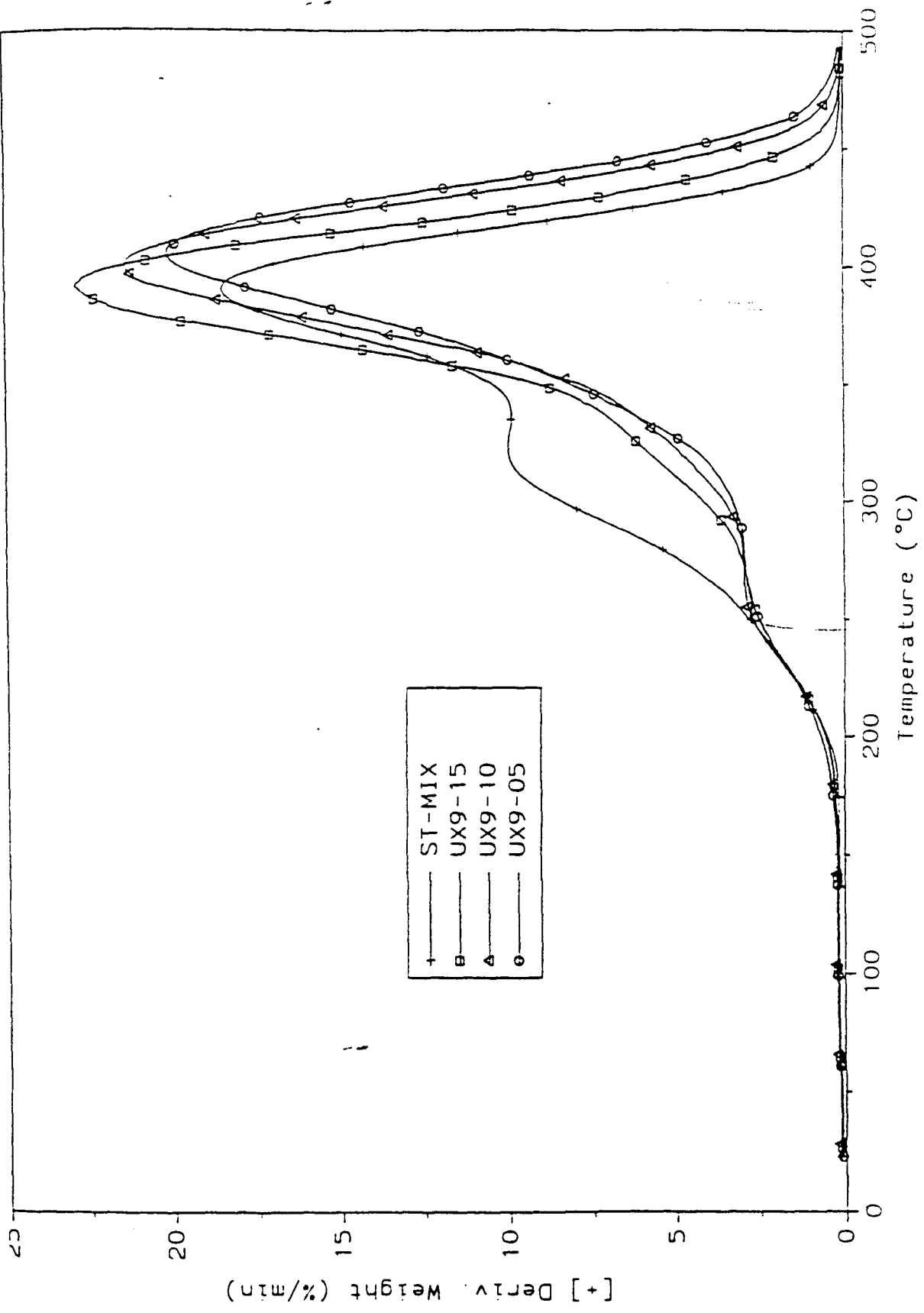


圖 25 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPTA-AZ 在常溫下反應成膜於氮氣系統中
之一次微分熱重分析 (DTA) 圖

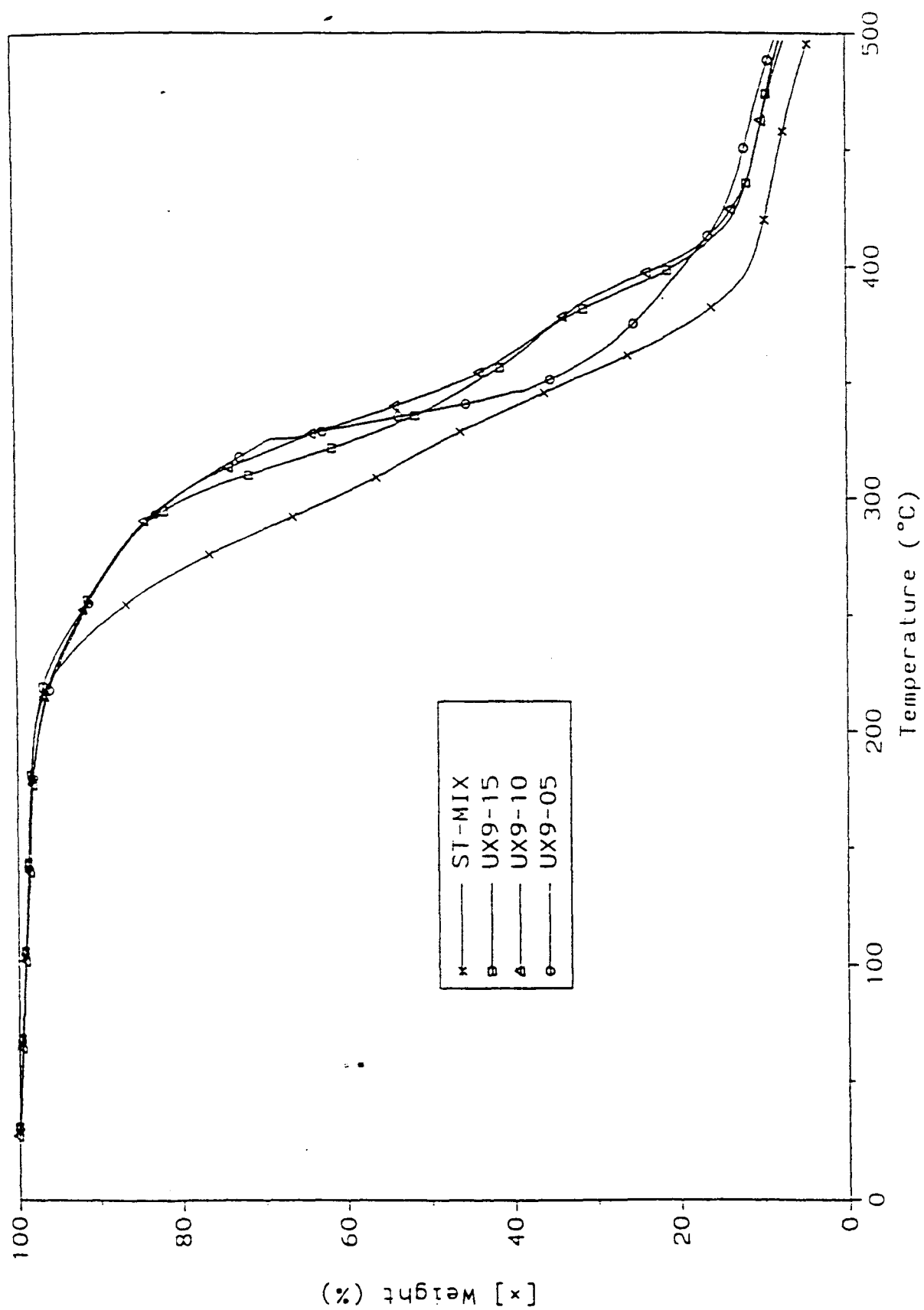


圖 26 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMP1A-AZ 在常溫下反應成膜於空氣系統中之熱重分析 (TGA) 圖

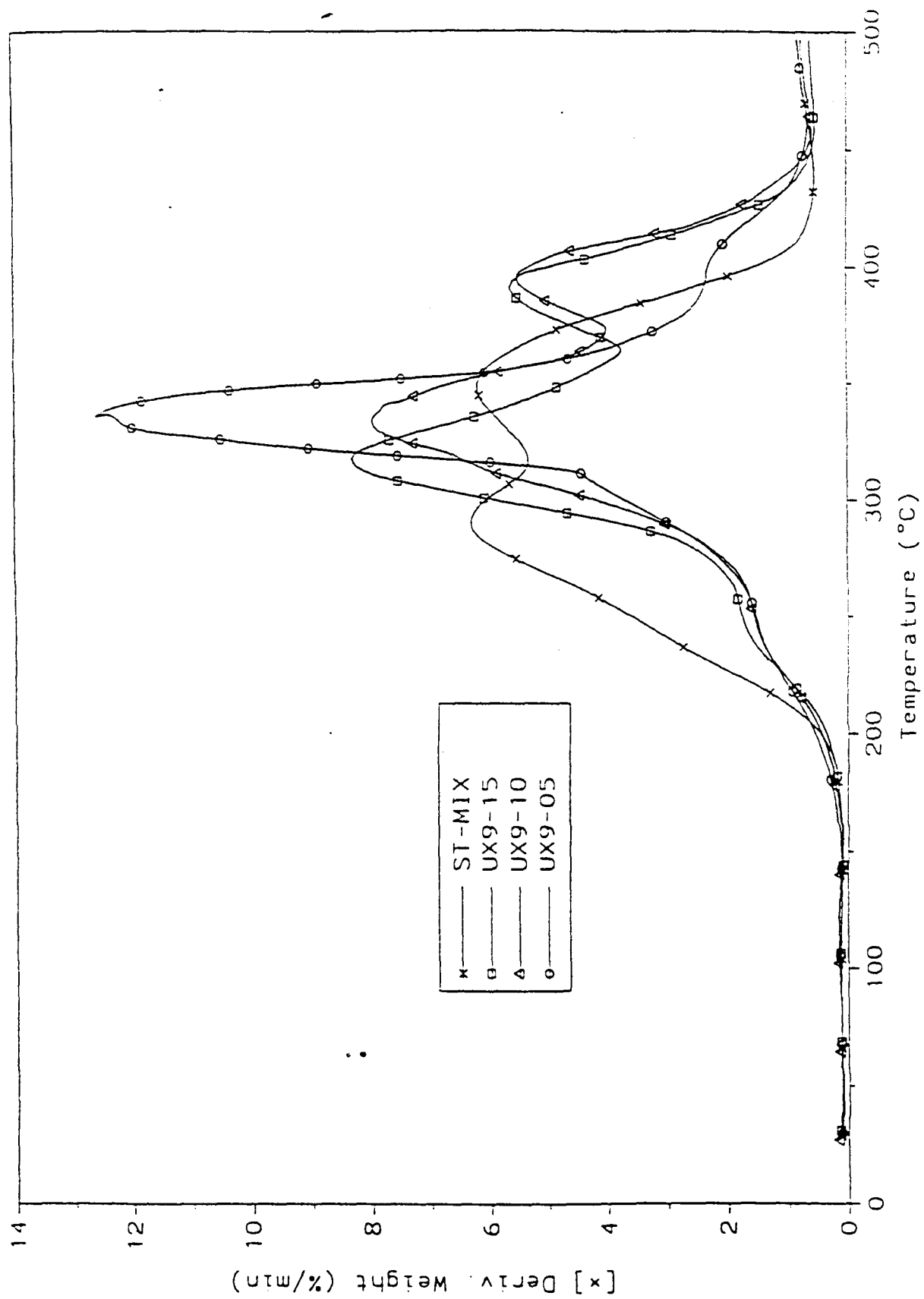


圖 27 摻混共聚物與不同重量百分比例之 TMP/A-AZ 在常溫下反應成膜於空氣系統中

之一次微分熱重分析 (DTA) 圖

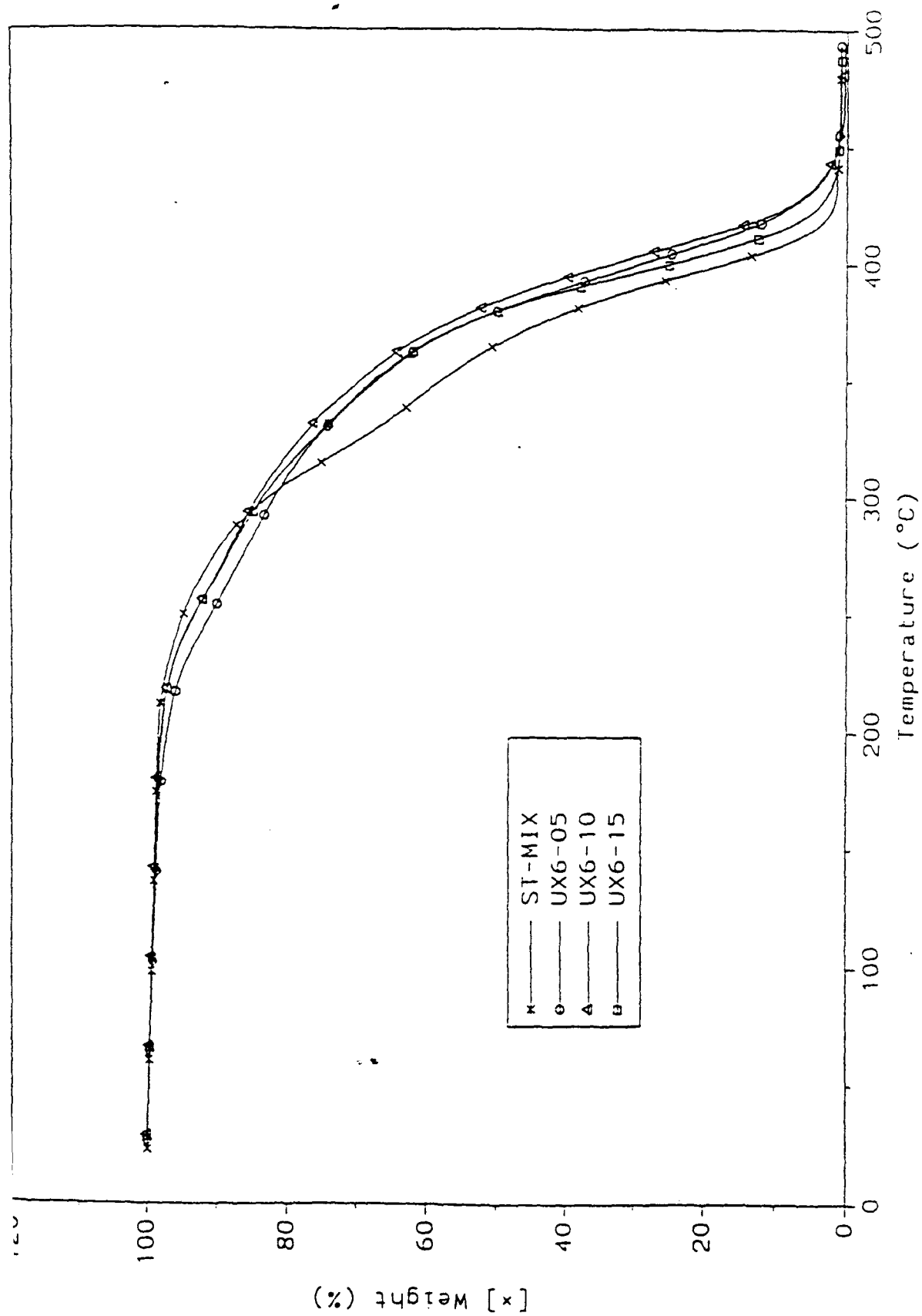


圖 28 摻混共聚物與不同重量百分比之 HDDA-AZ 在常溫下反應, 成膜於氮氣系統中之熱重分析 (TGA) 圖

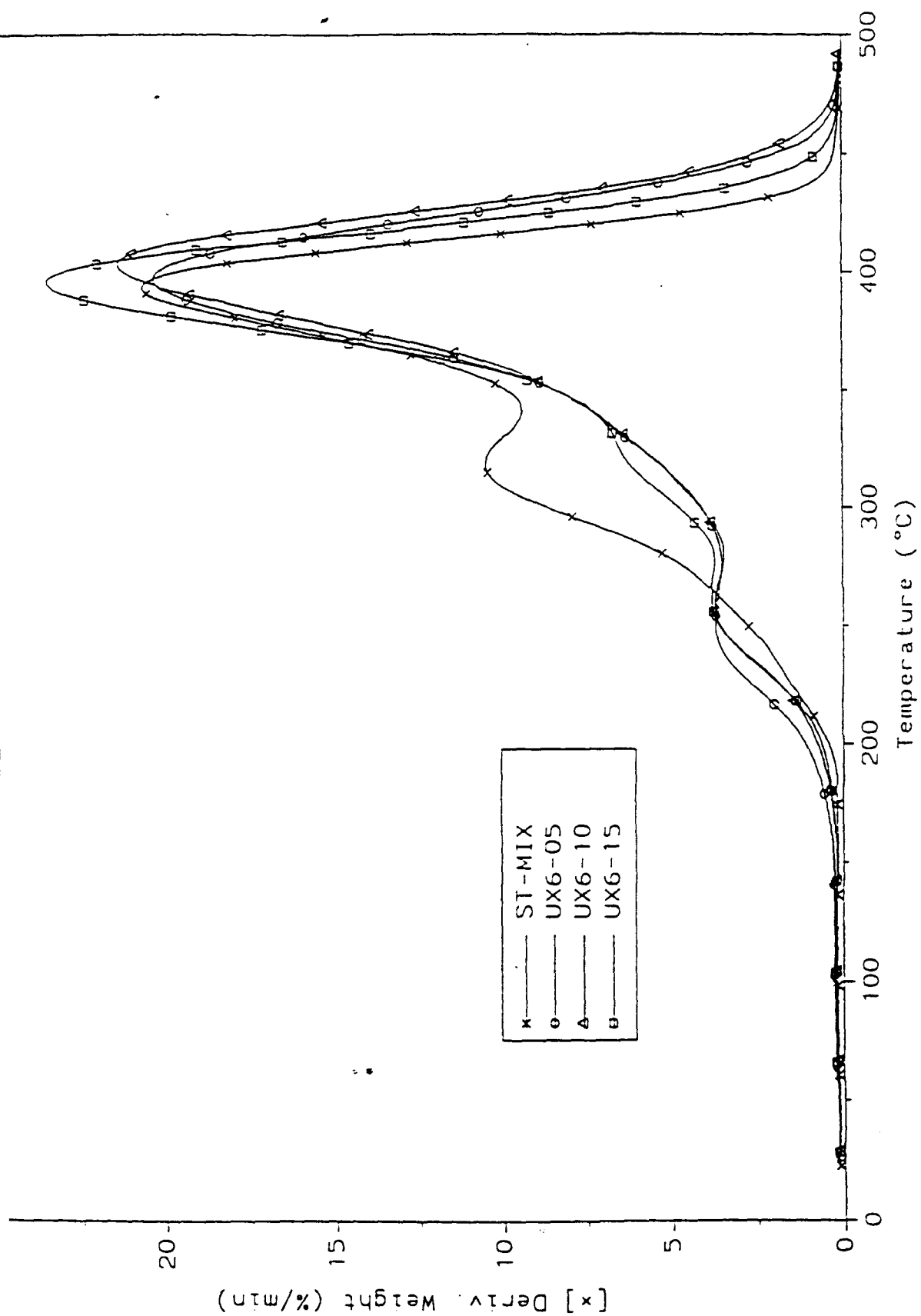


圖 29 摻混共聚物與不同重量百分比之 HDDA-AZ 在常溫下反應成膜於氮氣系統中之一次微分熱重分析 (DTA) 圖

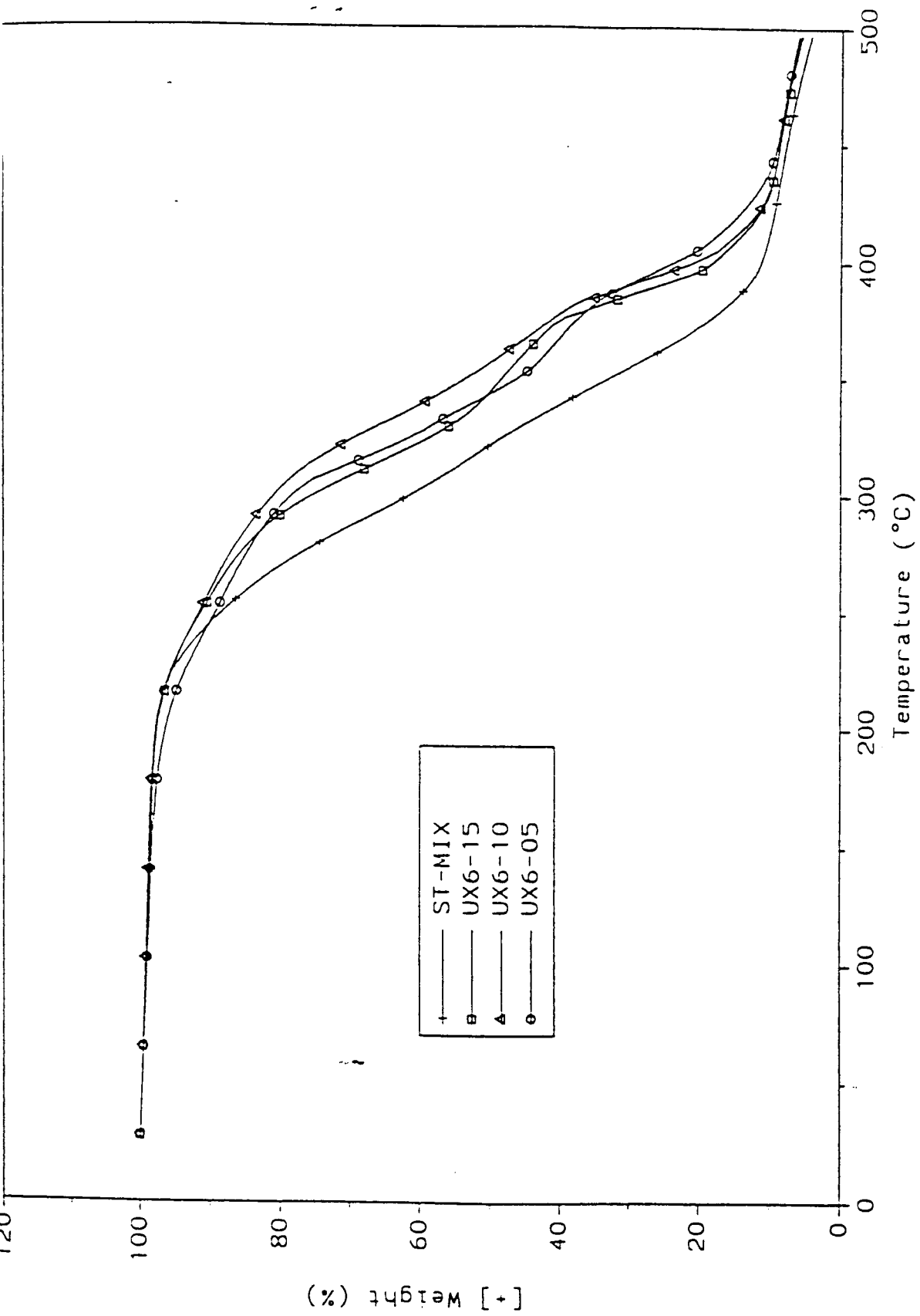


圖 30 摻混共聚物與不同重量百分比之 HDDA-AZ 在常溫下反應成膜於空氣系統中之熱重分析 (TGA) 圖

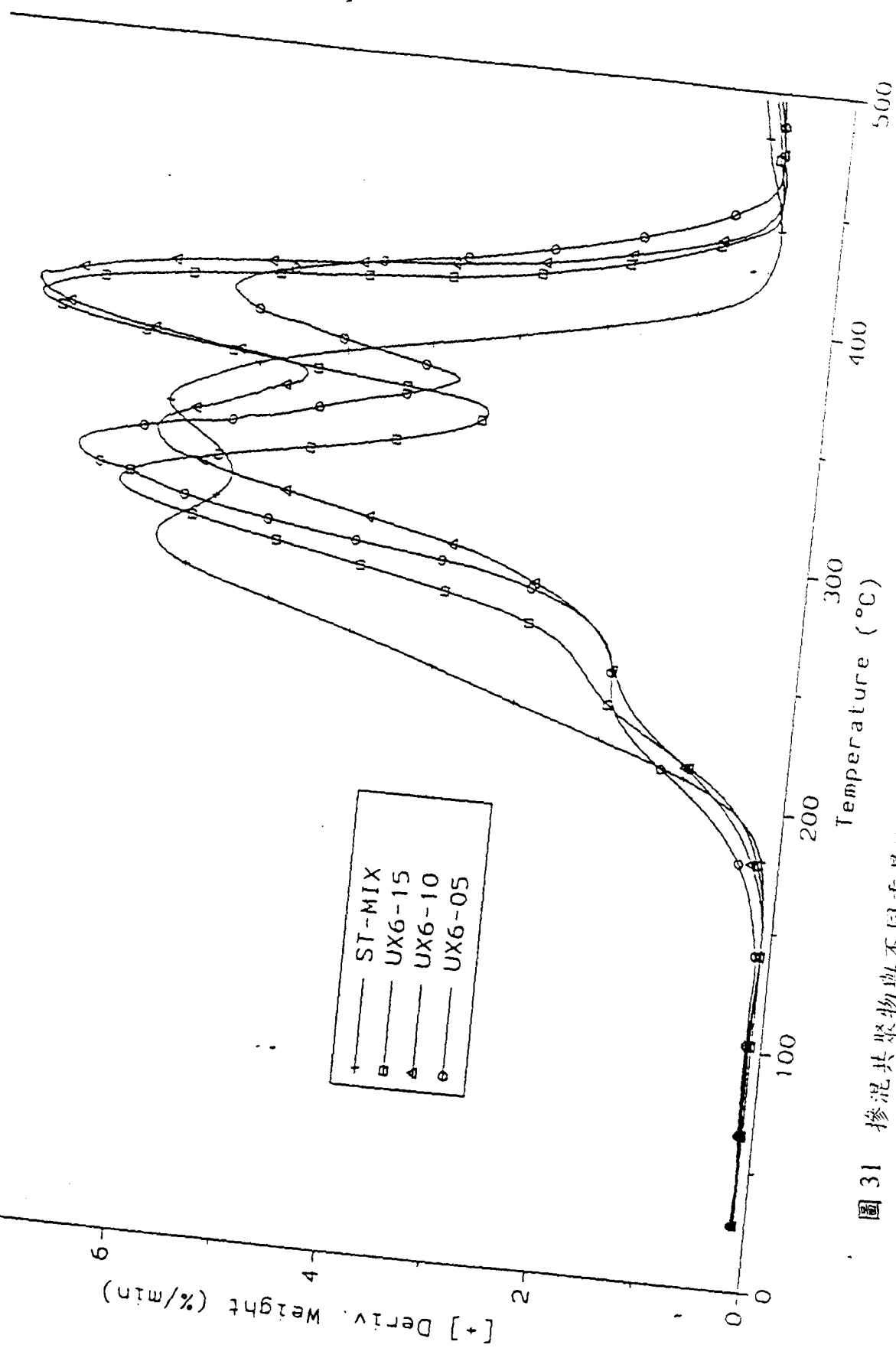


圖 31 摻混共聚物與不同重量百分比之 HDDA-AZ 在常溫下反應成膜於空氣系統中
之一次微分熱重分析 (DTA)

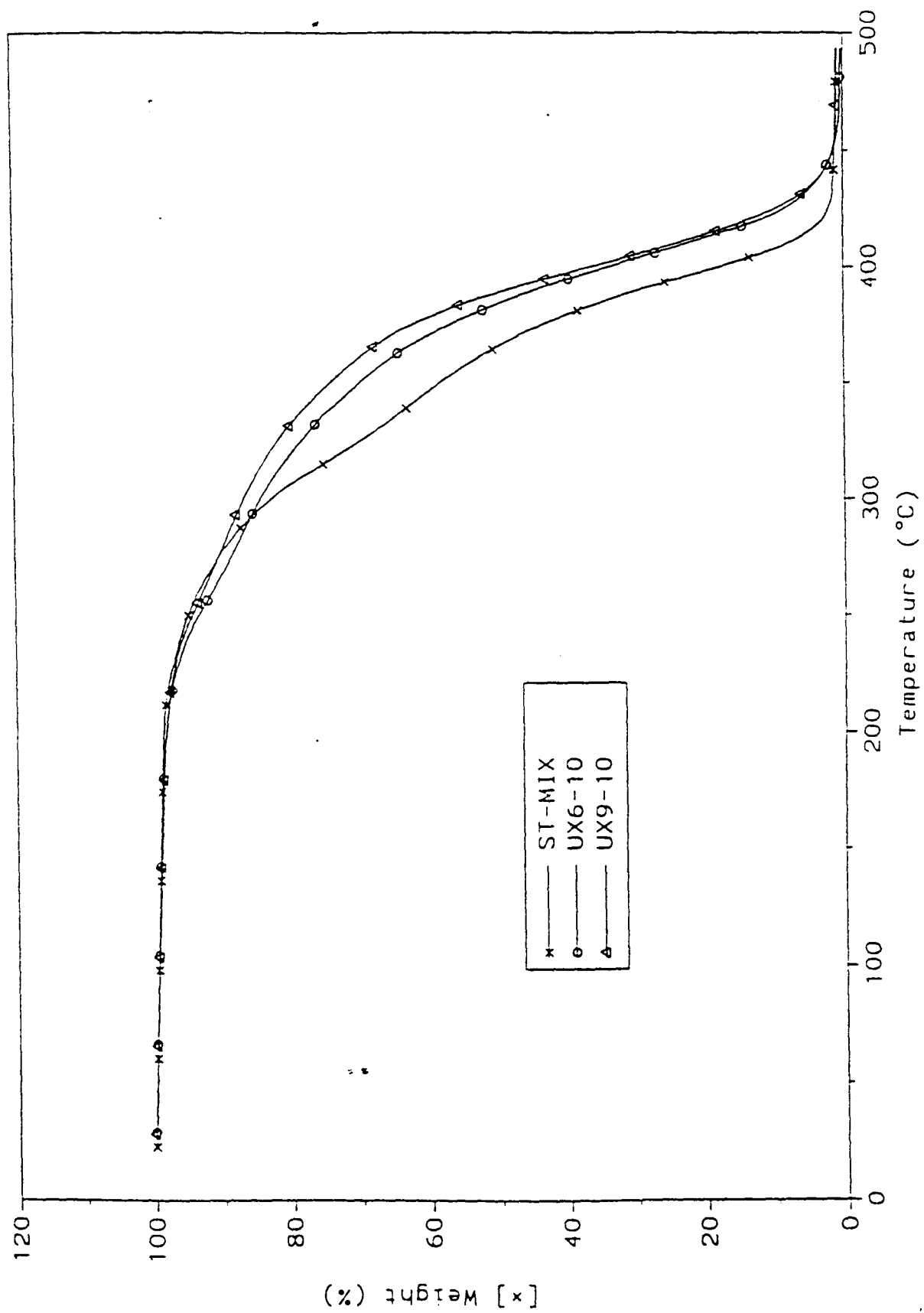


圖 32 TMPTA-AZ 系列與 HDDA-AZ 系列在常溫下反應成膜於氮氣系統中之熱重分析 (TGA) 比較圖

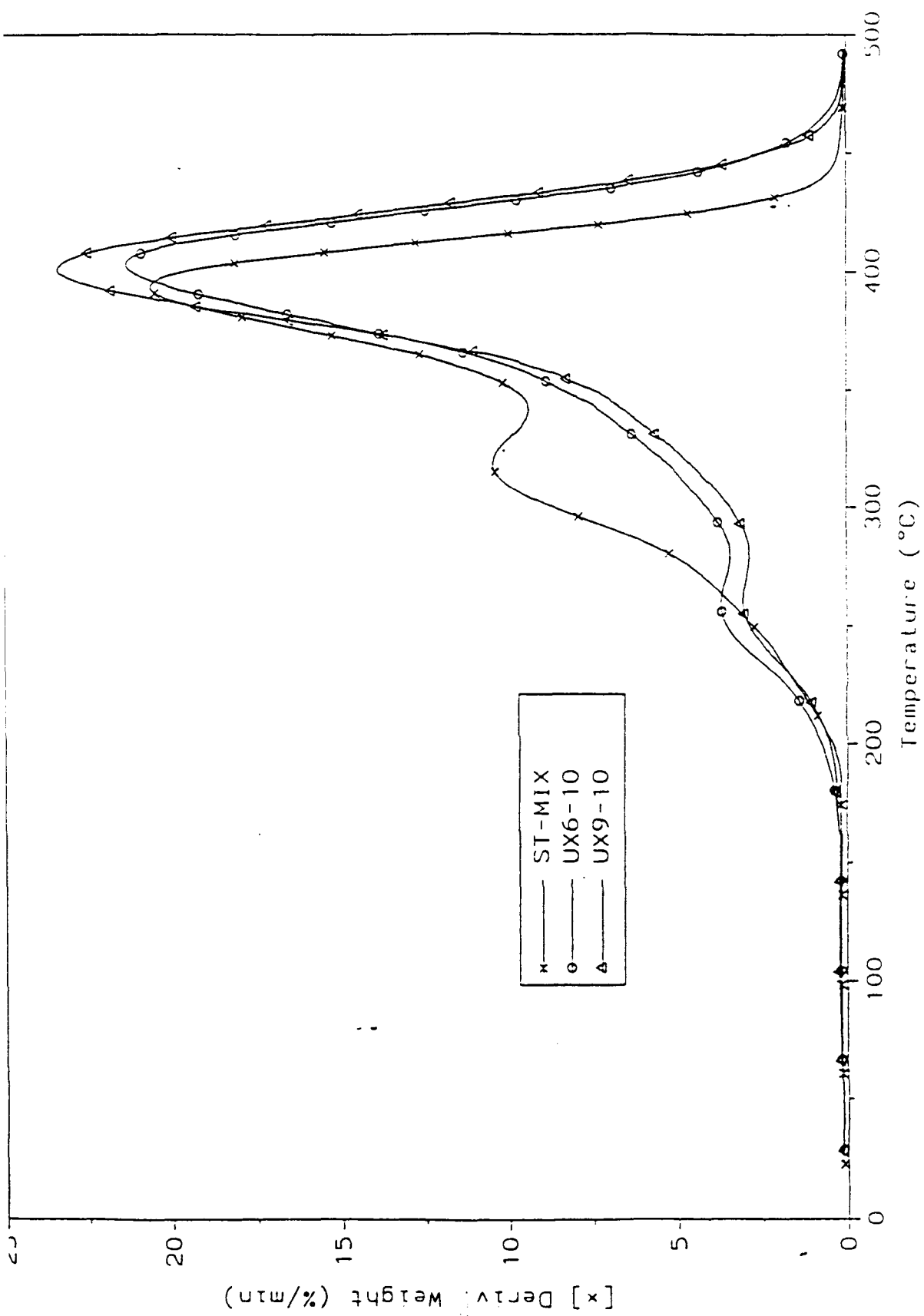


圖 33 TMPTA-AZ 系列與 HDDA-AZ 系列在常溫下反應成膜於氮氣系統中之一次微分
熱重分析 (DTA) 比較圖

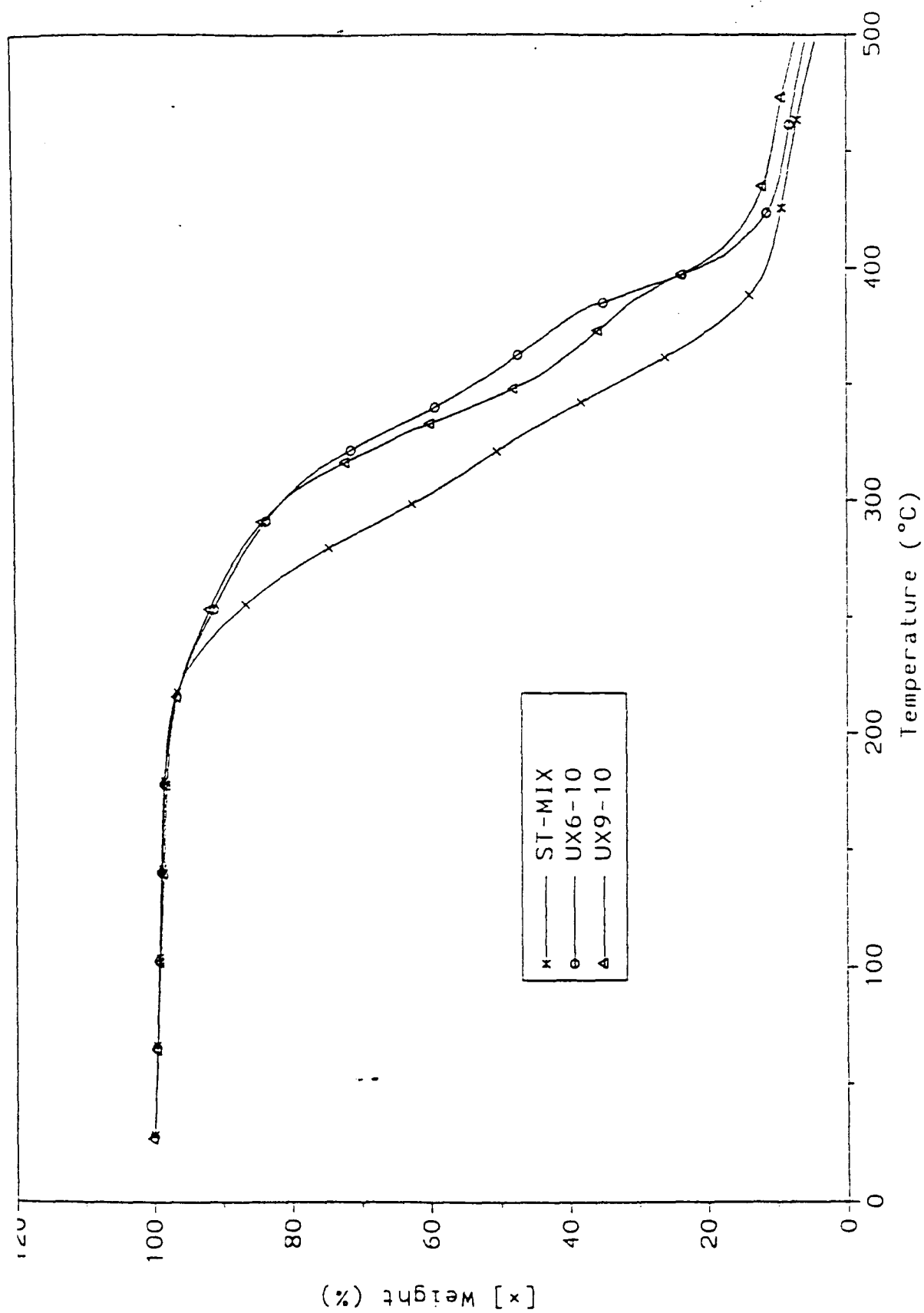


圖 34 TMPTA-AZ 系列與 HDDA-AZ 系列在常溫下反應成膜於空氣系統中之熱重分析 (TGA) 比較圖

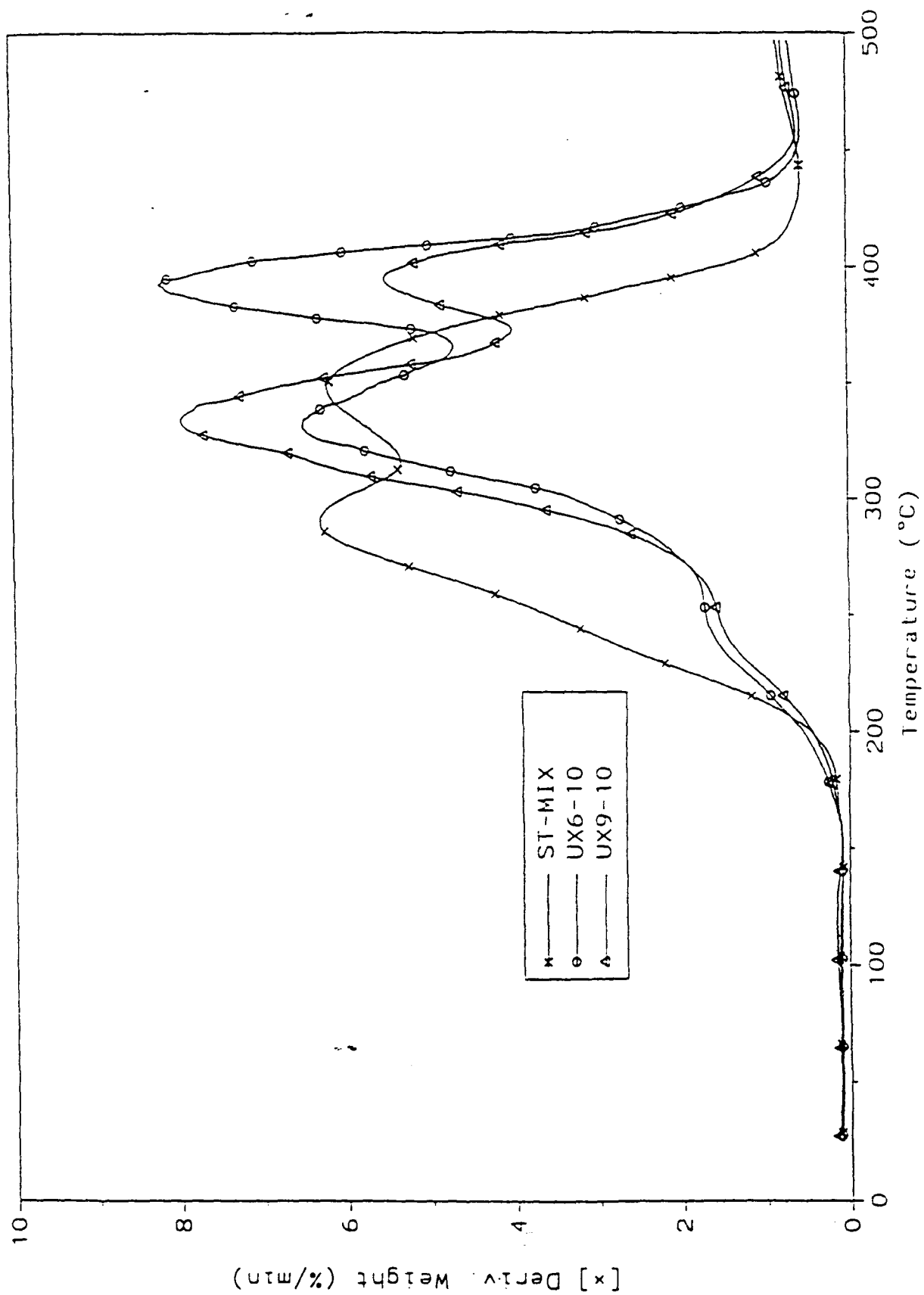


圖 35 TMPTA-AZ 系列與 HDDA-AZ 系列在常溫下反應成膜於空氣系統中之一次微分
熱重分析 (DTA) 比較圖

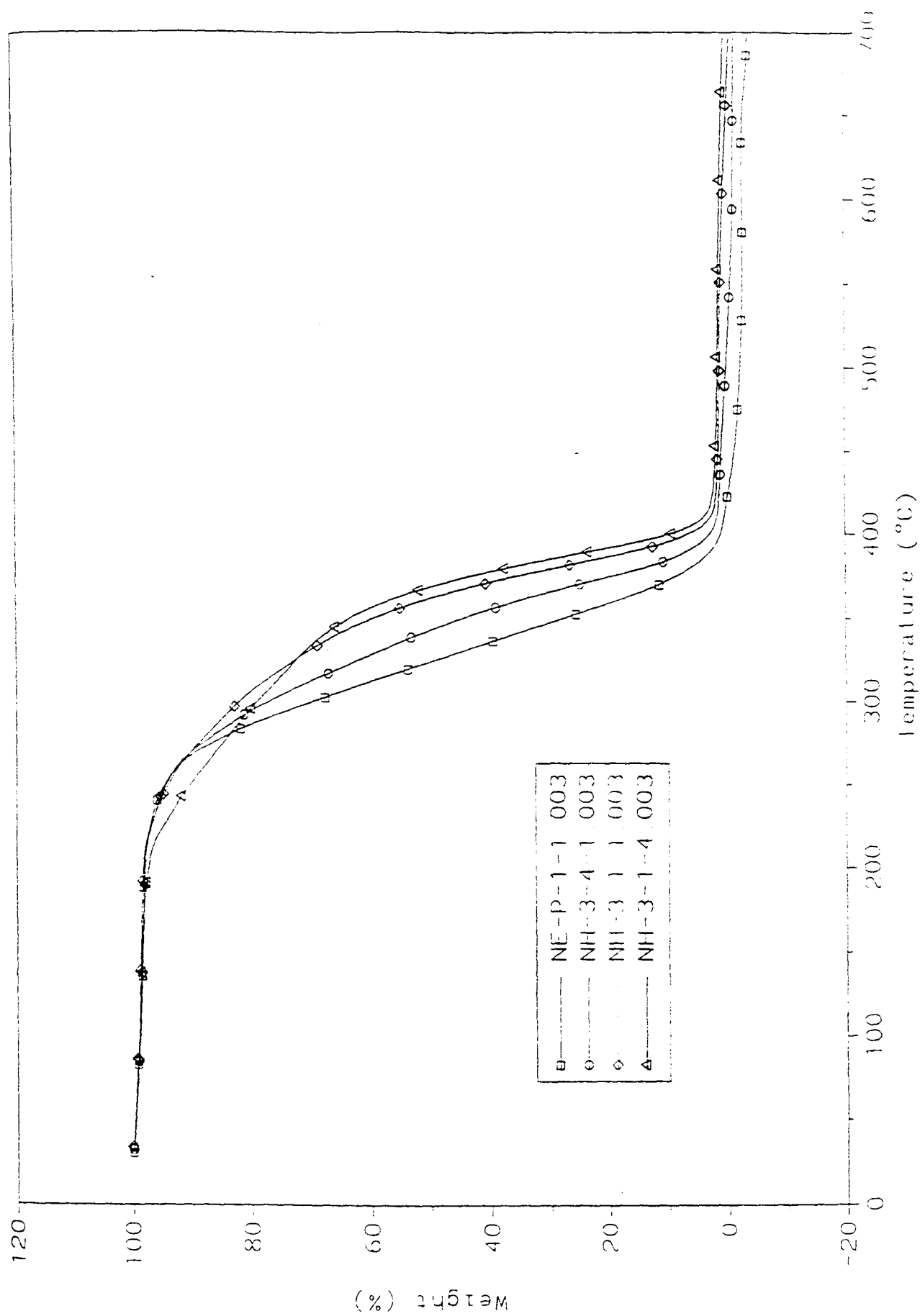


圖36、摻記共聚物與不同重量百分比之 TPGDA-AZ 在常溫下反應成膜

於氮氣系統中之熱重分析(TGA)圖

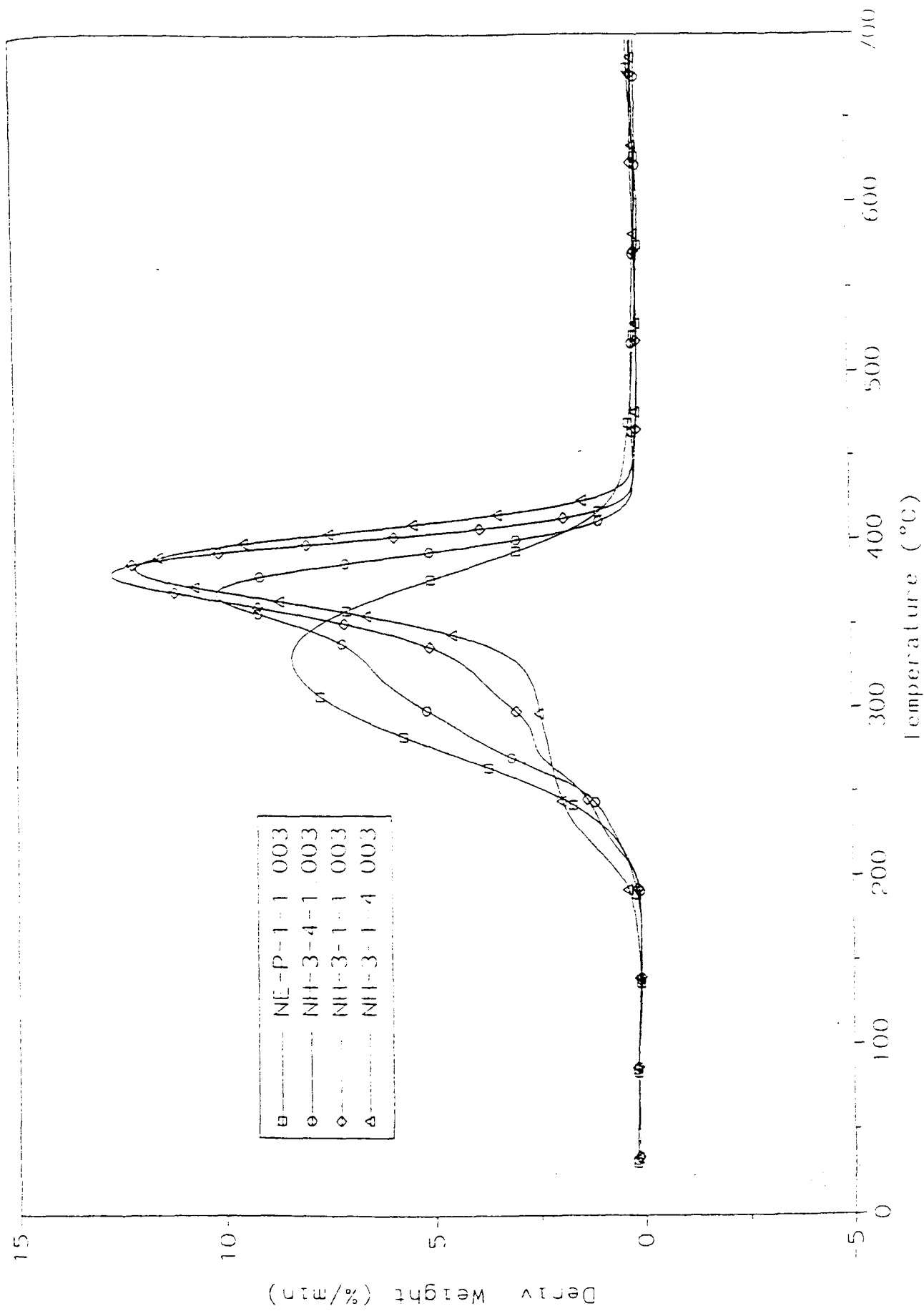


圖37、摻混共聚物與不同重量百分比之TPCDA-AZ在常溫下反應成膜

於氮氣系統中之一次微分熱重分析(DTA)圖

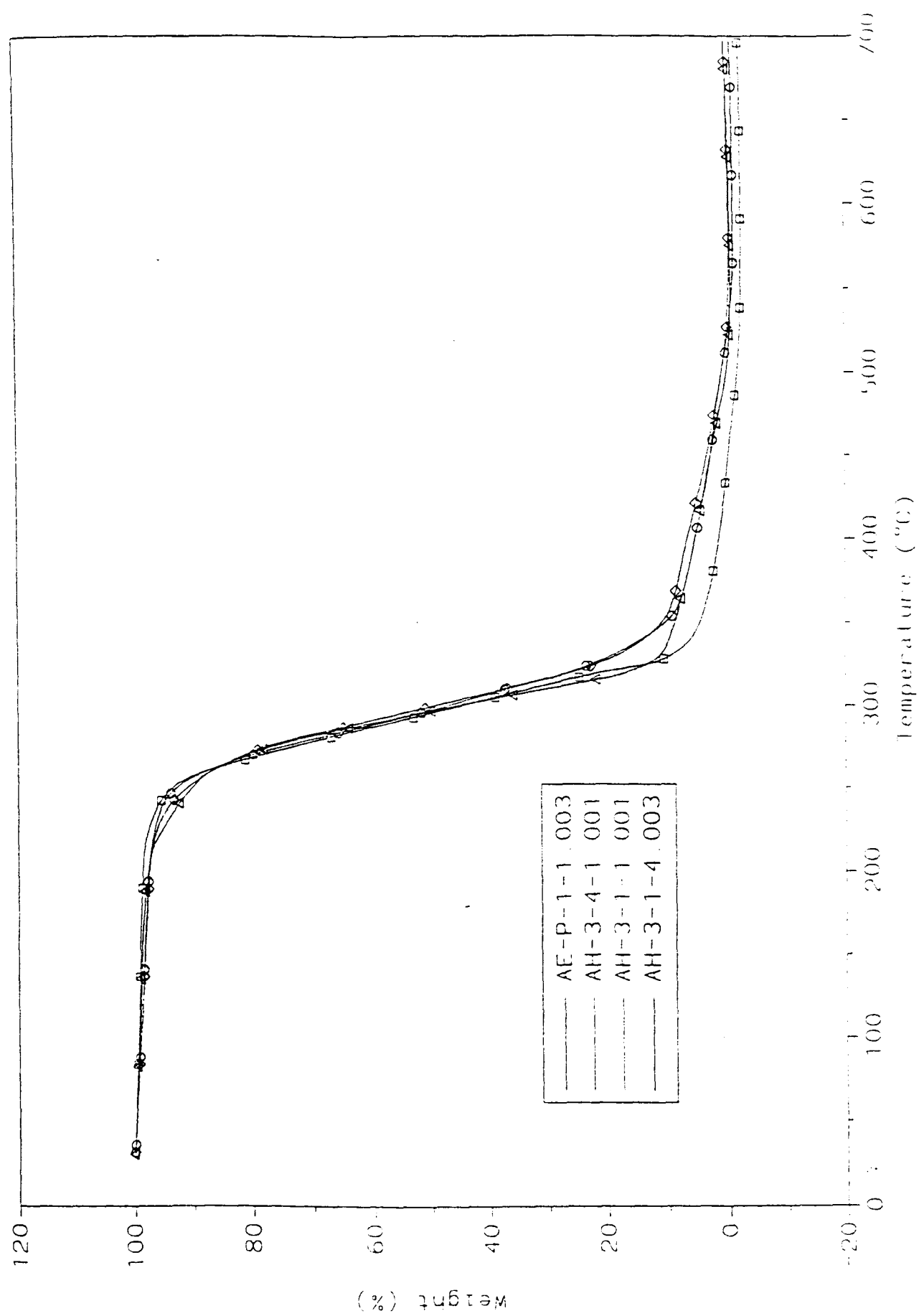


圖38、摻泥其聚物與不同重量百分比之 TPGDA-AZ 在常溫下反應成膜

於空氣系統中之熱重分析(TGA)圖

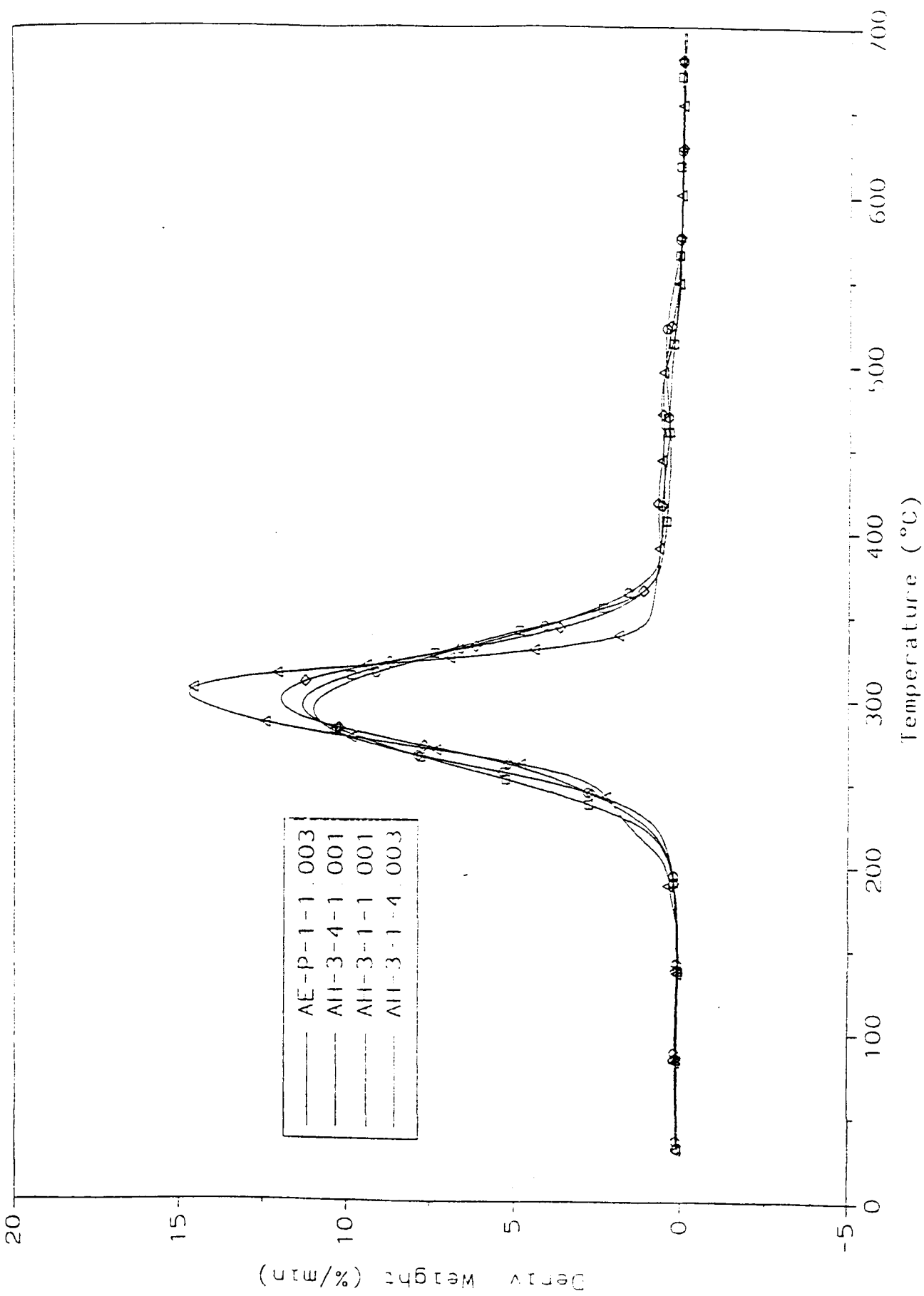


圖39、摻混共聚物與不同重量百分比之TPGDA-AZ在常溫下反應成膜

於空氣系統中之一次微分熱重分析(DTA)圖

行政院國家科學委員會
八十八年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

功能性高分子應用技術開發—子計畫三：

阻烴類溶劑滲透積層阻隔性聚乙烯/改質聚醯胺摻合瓶開發

Research And Development Of Hydrocarbon Permeation Resistant
Bottles Blow-Molded From Polyethylene/Modified Polyamide Blends.

中華民國 88 年 7 月

功能性高分子應用技術開發一子計畫三：

阻煙類溶劑滲透積層阻隔性聚乙烯/改質聚醯胺摻合瓶開發

Research And Development Of Hydrocarbon Permeation Resistant
Bottles Blow-Molded From Polyethylene/Modified Polyamide Blends.

期末報告

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫類別：石油暨石化科技

計畫編號：88-CPC-E-011-009

執行期間：87 年 8 月 1 日至 88 年 7 月 31 日

計畫主持人：葉正濤

共同主持人：陳幹男

執行單位：國立台灣科技大學纖維及高分子研究所

摘 要

本研究係探討阻隔汽油滲透積層(Laminar)聚乙烯/改質聚醯胺(PE/MPA)摻合物容器最適化之製備，以及探討在熱歷史處理前後之吹瓶樣品汽油滲透阻隔性、熱學性質、耐衝擊性能。首先，利用雙螺桿反應性擠壓原理以相容劑先質(Compatibilizer precursor, CP)將 PA 改質，製備成不同組成之 MPA，再與 PE 相混吹製成瓶，最後再將摻合瓶容器進一步地利用熱歷史處理。結果發現，在 MPA 中 CP 的含量與 PE/MPA 中 MPA 的含量對其汽油滲透阻隔性均有明顯的影響。另外，熱歷史處理後之摻合瓶容器之汽油滲透阻隔性、耐衝擊性能有均明顯的改善。而且隨著退火溫度的提高與時間的增長其摻合瓶容器之結晶度亦隨之提高，然而摻合瓶容器之汽油滲透阻隔性卻非隨著結晶度的提高而持續的改善，而是相對於較佳的阻隔性質會有最適化的熱歷史處理溫度與時間。

Abstract

A study on the optimum prepared of polyethylene/modified polyamide for the petroleum permeation barrier and the effects on the history of heating, such as thermal properties, permeation barrier, impact and dynamics mechanical analysis, is reported. To prepare varying composition of MPA is selected as compatibilizer precursor to modify PA in a twin screw extruder by “reactive extrusion” process, which mixes with PE to blow bottles. Then, that bottles blows-molded from PE/MPA blends is heated. In result, the composition of compatibilizer precursor in the MPA and that of PE in the PE/MPA have significantly influenced on the petroleum permeation barrier, therefore, impact and petroleum permeation barrier have obvious improved behind the blending bottles of the heating. Crystallinity is also elevation with temperature and time of increasing. However, the petroleum permeation barrier of the blend bottles does not improve prolonged with crystallinity elevated. And then, there is more superior barrier effect in the optimum heating process of temperature and time.

目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
圖表索引.....	V
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧.....	1
2.1 高分子聚摻合物	4
2.2 氣體或溶劑蒸氣對高分子材料的滲透.....	7
2.2.1 氣體或溶劑蒸氣滲透分子特性對滲透性的影響	8
2.2.2 高分子材料特性對滲透性的影響	11
2.2.3 添加劑對滲透性的影響	24
2.3 聚乙烯阻隔性容器之製備	26
2.4 聚摻合物中的相容劑先質	31
2.5 改質聚醯胺(Modified polyamide, MPA)之製備原理.....	34
2.6 聚烯烴/聚醯胺摻合物之研究	37
2.7 高分子聚合體晶體的退火作用的影響.....	39
第三章 實 驗	40
3.1 實驗流程	40
3.2 原料準備	41
3.3 樣品製備	43
3.4 MPA 之接枝效率測定.....	49
3.5 流變性測試	50

3.6	熱歷史處理	52
3.7	結晶性質分析	53
3.8	滲透性測試	54
3.9	形態觀測	55
3.10	耐衝擊性質測定	56
第四章	結果與討論	58
4.1	紅外線光譜分析	58
4.2	MPA 之接枝效率測定	64
4.3	流變性測定	66
4.4	結晶性質測定	70
4.5	汽油滲透阻隔性質測試	75
4.6	PE/MPA 塑胚及吹瓶樣品斷面形態	79
4.7	PE/MPA 吹瓶樣品之衝擊性能	84
第五章	結 論	87
第六章	參考文獻	89

圖表索引

圖索引

圖 2-1	聚摻合物之性質與 C_2 之關係(參考文獻 14).....	6
圖 2-2	天然橡膠在 25°C 擴散係數與氣體分子莫耳體積的關係(d 為氣體分子直徑)(參考文獻 25)	9
圖 2-3	PVC 於 30°C 下, 各種滲透分子之分子大小對其擴散性之影響(參考文獻 25)	10
圖 2-4	十八烷對橡膠之滲透實驗中, 橡膠之密度與其十八烷擴散常數關係圖(參考文獻 44)。	16
圖 2-5	Terylene 薄膜的滲透與擴散係數與樣品結晶度之關係圖(a)氫($*$)、(b)氫(\cdot)(參考文獻 25)	21
圖 2-6	表面磺化處理對聚乙烯之汽油滲透性的影響 (參考文獻 61) .	29
圖 2-7	AIROPAK 製程製備氟化吹瓶成型容器之示意圖(參考文獻 66)	30
圖 2-8(a)	界面反應中的典型胺基-酸酐反應 (參考文獻 103)添加劑對滲透性的影響.....	35
圖 2-8(b)	典型胺基-離子性乙烯共聚物反應聚乙烯阻隔性容器之製備	36
圖 3-1	實驗流程圖	40
圖 3-2	雙螺桿擠壓機	47
圖 3-3	吹瓶成型機	48
圖 3-4	Rosand Precision Advanced Capillary Extrusion Rheometer 之毛細管流變儀.....	51

圖 3-5	落垂式耐衝擊試驗機	57
圖 4-1	PA 之紅外線光譜圖	59
圖 4-2	CP 之紅外線光譜圖	60
圖 4-3	(a)CP、MPA ₁₀ 於甲酸溶液中(b)溶解相部份(c)不溶相部份之紅外線光譜圖.....	61
圖 4-4	(a)CP、MPA ₂₀ 於甲酸溶液中(b)溶解相部份(c)不溶相部份之紅外線光譜圖.....	62
圖 4-5	(a)CP、MPA ₃₀ 於甲酸溶液中(b)溶解相部份(c)不溶相部份之紅外線光譜圖.....	63
圖 4-6	PE(×), PA(+), MPA ₁₀ (○), MPA ₁₅ (◇), MPA ₂₀ (□) 及 MPA ₄₀ (△)在 230°C 及各剪切速率下之熔融剪切黏度.....	68
圖 4-7	MPA ₁₀ (○), MPA ₁₅ (◇), MPA ₂₀ (□) 及 MPA ₄₀ (△)在 230°C 及各剪切速率下對 PE 之熔融剪切黏度比	69
圖 4-8	不同 CP 含量之 MPA 樣品的 DSC 熱分析圖形態觀測.....	72
圖 4-9	在相同的退火時間 8 小時下, 不同退火溫度之 PE ₉₀ /MPA ₁₅ 吹瓶樣品的 DSC 熱分析圖	73
圖 4-10	PE/MPA 摻合瓶中 MPA 內不同 CP 含量在 25°C(△)及 40°C(□)下汽油平均滲透速率.....	76
圖 4-11	不同 MPA ₁₅ 含量之 PE/MPA ₁₅ 在 25°C(△)及 40°C(□)下汽油平均滲透速率.....	77
圖 4-12	不同退火時間與溫度之 PE ₉₀ /MPA ₁₅ 摻合瓶, 在 40°C 下之汽油平均滲透速率。未退火(■), 退火 1 小時(□), 退火 4 小時(△), 退火 8 小時(○)	78
圖 4-13	PE ₉₀ /MPA ₁₅ 於模頭溫度 230°C 螺桿轉速 400rpm 時塑胚樣品之斷面 SEM 圖	81

圖 4-14 PE ₉₀ /MPA ₁₅ 於模頭溫度 230℃時不同螺桿轉速之吹瓶樣品斷面 SEM 圖，其中(a)200 rpm，(b)400 rpm，(c)600 rpm and (d)800 rpm	82
圖 4-15 PE ₉₀ /MPA ₁₅ 於螺桿轉速 400rpm 時不同模頭溫度之吹瓶樣品斷面 SEM 圖，其中(a)195℃，(b)215℃，(c)230℃ and (d)250℃	82
圖 4-16 不同模頭溫度下，螺桿轉速對 PE/MPA ₁₀ (●)、PE/ MPA ₁₅ (○)、 PE/MPA ₂₀ (▲)、 PE/MPA ₄₀ (△) 總衝擊能量(Et)的影響.....	85
圖 4-17 不同螺桿轉速下，模頭溫度對 PE/MPA ₁₀ (●)、PE/ MPA ₁₅ (○)、 PE/MPA ₂₀ (▲)、 PE/MPA ₄₀ (△)總衝擊能量(Et)的影響.....	86

表索引

表 2-1	高分子官能基對氧氣滲透性的影響 (參考文獻 41)	23
表 2-2	溼氣對氧氣滲透性的影響(參考文獻 42)	24
表 2-3	各種高分子之滲透性(參考文獻 43)	25
表 2-4	架橋度對天然橡膠之氮氣滲透性的影響(參考文獻 44)	27
表 2-5	結晶堆積完整度與分子側鏈基團對氧氣滲透性的影響(參考文獻 42).....	29
表 2-6	高分子的結晶度對氧氣滲透性的影響.....	30
表 2-7	分子順向對聚苯乙烯(polystyrene)之二氧化碳滲透性的影響 (參考文獻 53, 54)	31
表 2-8	分子順向對氧氣滲透性的影響(參考文獻 53, 54)	33
表 2-9	添加劑對氧氣滲透性的影響(參考文獻 42)	35
表 2-10	高分子容器之甲苯及氧氣滲透性的影響(參考文獻 55, 56) .	37
表 3-1	PE、PA 和 CP 之物理性質	42
表 3-2	改質聚醯胺(MPA)樣品之組成表.....	44
表 3-3	PE ₉₀ /MPA _S 系列摻合瓶樣品之組成表	45
表 3-4	不同比例 PE 及 MPA ₁₅ 摻合瓶樣品之組成表.....	46
表 4-1	MPA 的溶解相與不溶相分率，標準化羧基含量(NCC)及標準化接枝效率(NGE).....	65
表 4-2	PE、PA、CP 和 MPA 之流變性質	67
表 4-3	PE、PA、CP 及之結晶度及熔點	71
表 4-4	在相同退火時間 8 小時下，不同退火溫度之 PE ₉₀ /MPA ₁₅ 吹瓶樣品的結晶度.....	74

第一章 諸論

雖然汽油極易自聚烯類(如聚乙烯(PE)，聚丙烯(PP))容器滲透出來，但目前市面上盛裝汽油之貯存容器卻仍以純 PE 塑膠容器為主。然而因汽油滲透而衍生之環保、公安及因汽油滲透而造成資源大幅損耗問題，目前卻未得到相關單位之重視。然而業屆為掩飾 PE 塑膠容器嚴重之汽油滲透行為，往往在吹瓶時在其內加入色料使之成為不透明或將容器壁厚增加至約 3 - 4 mm 來改善其汽油滲透阻隔性。然而經增厚瓶壁所能改善之阻隔效率大約也只和厚度成線性關係增加而已。且基於輸運安全、耐蝕、價廉及輕量化等訴求，阻隔性塑膠取代金屬及玻璃以應用於容器貯存化學藥劑、溶劑等乃一大趨勢。早期使用於貯存汽油容器均多以價格低廉且兼具優異加工，物理及化學性質之高密度聚乙烯(HDPE) 為主要塑膠材質，唯美中不足的是聚乙烯等聚烯烴(Polyolefin, PO)具極差之抗汽油滲透阻隔性。相對於聚乙烯，聚醯胺(polyamide, PA)具特殊的抗烴類溶劑之阻隔性，經常被加入 PE 中當成一種補強成份而普遍用於包裝工業中。然而，聚醯胺容易吸濕而折損其物性，且聚醯胺與聚乙烯摻合時，會形成不互溶(thermodynamically immiscible)的兩相系。因此，相容劑先質(compatibilizer precursors, CPs)如羧基化聚乙烯(carboxylated polyethylene)常被用來改善聚乙烯與聚醯胺的界面性質與聚乙烯/聚醯胺摻合物的阻隔性及機械性質[1-3]。進一步的研究[4-8]指出聚乙烯/聚醯胺/相容劑先質摻合物的阻隔性與其摻合(blending)的方式及所製得摻合物的形態(morphology)有很大關係。這些聚乙烯/聚醯胺/相容劑先質系的異相摻合物是以熔融方式，將此三成份在低剪切混煉的條件下製備得到的。其中的相容劑被認為是存在於積層間並使它們與 PE 黏著在一起。而這些聚醯胺以積層(laminar)分散於聚乙烯基材中之異相摻合物，較那些聚醯胺以微細狀分散於聚乙烯中之均相摻合物，具有較好的烴類溶劑

阻隔性。然而，聚乙烯/改質聚醯胺摻合物的阻隔性改善程度與改質聚醯胺的阻隔性及聚乙烯和改質聚醯胺在吹瓶成型前的混煉程度有很大關係。僅有少數的研究[4,5,9-13]報導關於改質聚醯胺的組成如何影響其聚乙烯/改質聚醯胺摻合物的形態和阻隔性。而在這些少數已發表之文獻中，Subramanian [4,5]僅指出，對於聚乙烯/聚醯胺/含有羧酸(carboxylic acid)官能基之聚烯烴類(Polyolefins)摻合物而言，相容劑先質和聚醯胺的存在對其抗烴類溶劑阻隔性具有很大的影響，因為由此種摻合物所製成的吹瓶容器比純的聚乙烯吹瓶容器具有較佳的阻隔性質。然而，對於相容劑先質和聚醯胺的組成是如何影響聚乙烯/聚醯胺/相容劑先質摻合物的阻隔性之詳細原因並未作說明。吾人先前的研究[9]探討 PE/MPA 塑料組成及熔融剪切黏度比對其吹壓容器之阻隔性、衝擊強度、型態及結晶性質已作過一有系統性之探討。首先，發現經改質之 MPA 其抗烴類溶劑阻隔性明顯較純 PA 為佳，且相容劑(CP)種類會明顯影響 MPA 改質之效果；比如 MPA 與 PE 之黏著性及 MPA 本身阻隔性與所用來改質 PA 之 CP 種類有極大之關係。進一步研究更發現 MPA 內之 CP 添加量亦存在一最適化添加量使經其改質之 MPA 抗烴類溶劑阻隔性最佳[11,12]。此外，隨 MPA 內 CP 含量增加，其熔融剪切黏度隨之明顯增加，此結果被解釋為是由於 CP 上之 carboxyl group 和 PA 上之 amine 或 amide 官能基在 reactive extrusion 時反應而形成 CP-grafted-PA copolymers。因為 CP 上擁有多於一個以上之 carboxyl 官能基集團，所以可能同時與不同 PA 分子上之 amine 官能基反應，進而形成類似於“crosslink” CP/PA 共聚合物。此種 CP/PA 共聚合物大大提升了 MPA 之熔融剪切黏度，因此其黏度隨 CP 含量增加而增加。另一方面，一般相信溶劑分子會經由高分子之非晶區擴散及滲漏，而較不易自其晶區擴散及滲漏。所以隨非晶區之自由體積下降或結晶度之增加一般相信均會增加 MPA 之抗烴類溶劑滲

透性。然而隨此種”crosslink” CP/PA 共聚合物形成量增加將大幅降低其在 MPA 非晶區之自由體積及減少其結晶度。所以當隨 CP 含量增加至一臨界值時 MPA 內因結晶度下降所減低之抗烴類溶劑阻隔性將超過因自由體積下降所增加之抗烴類溶劑阻隔性。進一步研究烴類溶劑在 PE, PE/MPA 與 PE/PA 容器之滲漏機理[10]。結果發現真正讓 PE/MPA, PE/PA 吹壓容器抗烴類溶劑優於 PE 容器，乃是由於烴類溶劑在 PE/MPA 內較 PE/PA 內 diffusion coefficient 大幅降低所致，至於烴類溶劑在 PE, PE/MPA 及 PE/PA 內 sorption 之量則無太大變化。另外，在吹瓶時不同螺桿轉速 (screw speed) 以及模頭溫度 (die temperature) 的變化，進行不同的 MPA 對 PE 的熔融剪切黏度比之摻合物吹瓶樣品，進而探討螺桿轉速及模頭溫度對 PE/MPA 摻合物的形態、阻隔性能和衝擊強度，已有作一系統性之研究[13]。本研究中選取最適當之 CP 含量及 PE/MPA 組成，另外找出最佳的加工製程以有效降低其製造成本，以及探討在熱歷史處理前後之吹瓶樣品汽油滲透阻隔性、熱學性質、耐衝擊性能及動態機械性能的影響。此外，使用氣相色層分析儀來判斷汽油之那些成分滲透積層容器。

第二章 文獻回顧

2.1 高分子聚摻合物

高分子聚摻合物(polymer blends)之開發與當年冶金工業中合金的問世有極相似之處。都是想獲得許多純聚合物或金屬所不及之性能優良的特殊材料，因此聚摻合物亦稱聚合物合金(polymer alloys)。聚摻合物的技術為一種市場導向之開發新塑材的經濟有效方法，可填補各種塑材間的物性差距，並提供塑材最終使用者更多的選擇機會。聚摻合物的製備方式有很多種，比如將兩種或兩種以上之聚合物，依不同組成比例摻合以達到所期望之性能。其摻合方式大約可分類如下[6,7,14,15]：

1、相容性摻合(miscible blends)：如 polyphenylene oxide/polystyrene 及 poly(vinyl chloride)/selected polyesters。此類摻合物的性質一般是加成的，且在摻合物內高分子內產生相互作用力，而具有透明性及共同的一個玻璃轉移點(Tg)[16-19]。

2、非相容性摻合(immiscible blends)：此種摻合物的相互相容性很低，故需加入另一機能性高分子，如界面活性劑、相容劑等來改善其性質。例如 ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer) 和韌性耐龍皆屬於此類[20-23]。

3、互穿網絡結構(Interpenetrating polymer network, IPN)：此系統包括兩個高分子的纏結網絡。其形成方式可由單體高分子在另一高分子聚合物中聚合，或將兩個聚合物與選擇性交聯熱塑性彈性體結合而成[19-24]。

從熱力學觀點而言，合金體(alloys)和摻合物(blends)之差異在於相容性程度之不同。兩成份若完全相容即為合金體；一般而言聚合物之摻合，

可以下列方程式(2.1)表示其性質[14,15]：

$$P = P_1C_1 + P_2C_2 + I P_1C_1 \quad (2.1)$$

P ：摻合物之某種性質。

P_1, P_2 ：1 或 2 成份單獨時的某種性質。

C_1, C_2 ：1 或 2 成份之濃度。

I ：協力性(synergism)常數。

若 I 是正值表示摻合物之性質在兩種單獨成份加成之性質以上，此種現象稱協力性(synergistic)。假如 I 是負值則表示摻合物之性質在兩種性質單獨加成之下，稱為非協力性(non synergistic)。若 I 等於零，表示摻合物之性質為兩種性質單純加成。這種關係顯示於圖 2-1 中[14]。

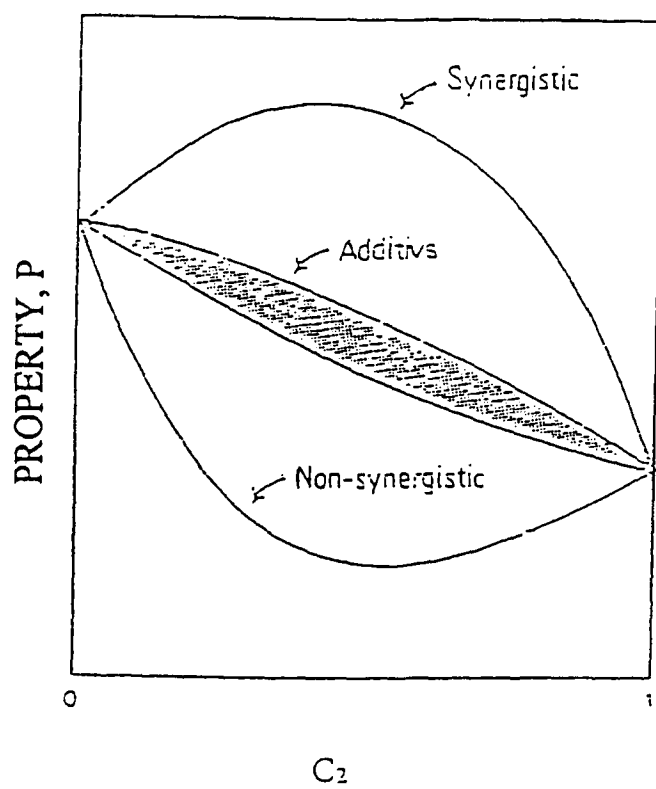


圖 2-1 聚摻合物之性質與 C_2 之關係(參考文獻 14)。

2.2 氣體或溶劑蒸氣對高分子材料的滲透

當以高分子材料的薄膜隔離氣體或溶劑蒸氣時，若薄膜的二側有濃度差，則由於分子的布朗運動(熱運動)，氣體或溶劑蒸氣將從濃度高的一方向濃度低的一方滲透。此種現象稱之"滲透現象(permeation phenomenon)"。氣體或溶劑蒸氣對高分子材料的滲透是一種動力學的程序，影響滲透常數的因數相當複雜，但可歸納為受氣體或溶劑蒸氣滲透分子特性的影響，受高分子的分子及結晶固態結構支配，及受高分子和氣體間作用程度或外在條件(溫度、壓力、濕度等)的影響[25-34]。

氣體或溶劑蒸氣滲透過高分子材料通常為溶液擴散形式(solution-diffusion type)，而裂縫，小孔和空隙會導致相當大的阻隔性折損。

一小分子滲透過一高分子薄膜的過程包含下列四步驟：

- (1) 滲透分子吸附於高分子的表面。
- (2) 滲透溶液以氣體或蒸氣溶入高分子基材中。
- (3) 滲透分子以一濃度梯度擴散過高分子壁。
- (4) 從高分子壁的另一面滲透出來。

氣體擴散通過固體的觀點，首次於 1866 年由 Graham[36]提出。同時，他以滲透係數(P)，擴散係數(D)和溶解係數(S)來描述溶液擴散模式，如方程式(2.2)所示：

$$P = DS \quad (2.2)$$

因此，以聚乙烯而言，對於相似的分子大小和形狀的溶劑，具有與聚乙烯相近的溶解參數之溶劑(即烴類液體，hydrocarbon liquids)較具不同溶解參數的溶劑易被滲透。

2.2.1 氣體或溶劑蒸氣滲透分子特性對滲透性的影響

氣體或溶劑蒸氣分子的體積大小，對分子擴散係數有很大的影響。擴散是氣體或溶劑蒸氣分子在聚合物材料非晶區中的自由體積內的一種"跳動"(jump)，當分子愈小時，其跳動將愈容易。隨擴散氣體分子體積增加時，其擴散係數將成指數下降(見圖 2-2)[25]。所以滲透氣體分子結構及大小亦對阻隔材的滲透性扮演一個重要的角色。比如 Berens 等人曾報導過滲透分子的大小及形狀對脆性高分子(PVC, Polystyrene, PMMA)之擴散性的影響[35]。如圖 2-3 所示，小分子較大分子擴散快，同時，線性分子較團狀分子擴散快。

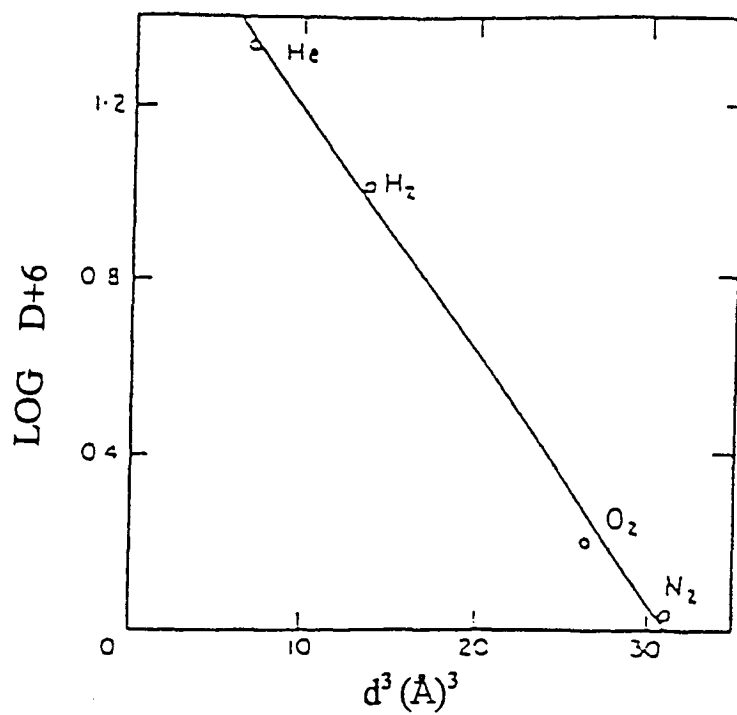


圖 2-2 天然橡膠在 25°C 擴散係數與氣體分子莫耳體積的關係(d 為氣體分子直徑)(參考文獻 25)。

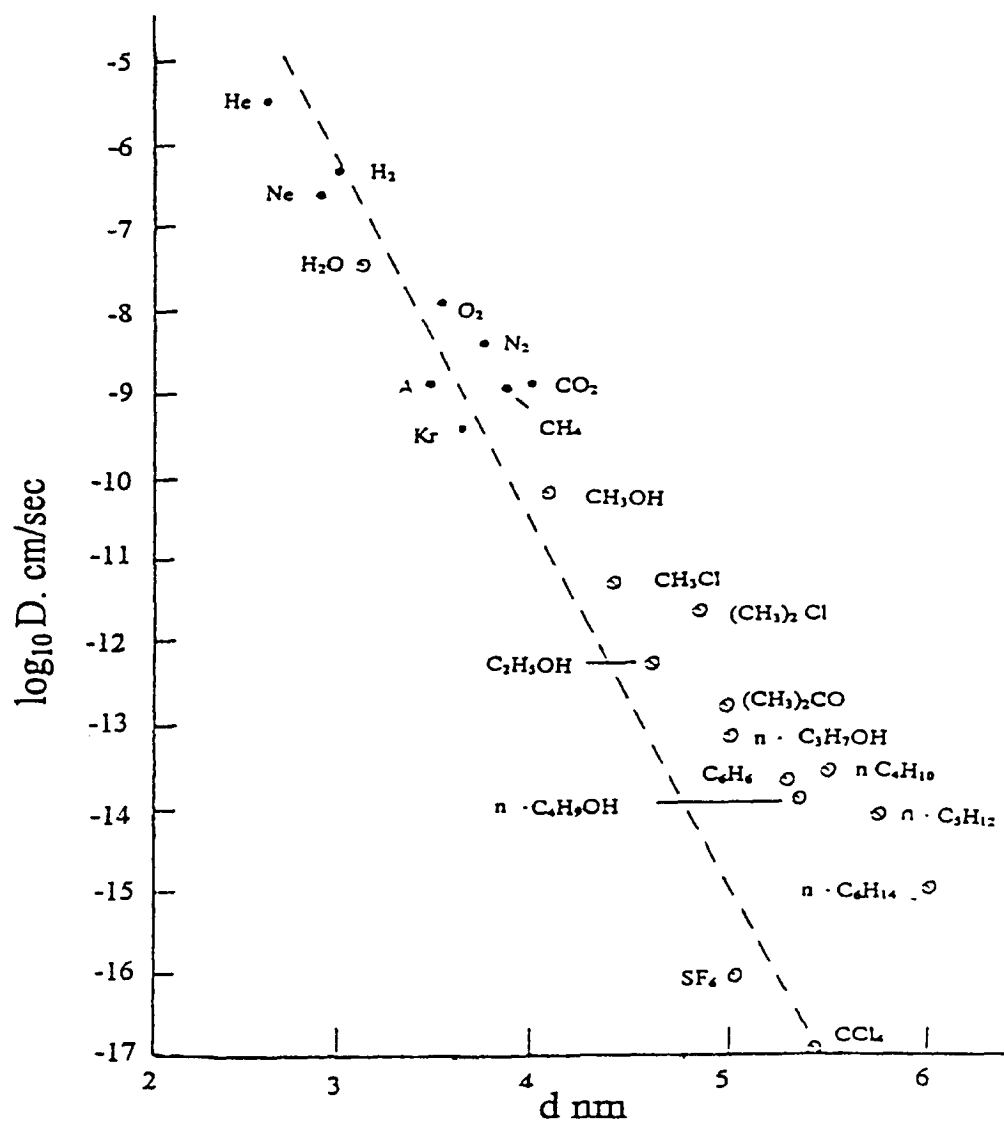


圖 2-3 PVC 於 30°C 下，各種滲透分子之分子大小對其擴散性之影響(參考文獻 25)。

2.2.2 高分子材料特性對滲透性的影響

高分子的分子結構、結晶構造及分子順向對滲透性具有很大的影響。從文獻中我們得知要形成一個良好的抗煙類溶劑阻隔材，高分子必須具備下列特性[37-40]：

- (1) 具某程度的極性，如含有睛(nitrile)、氯(chloride)、氟(fluoride)、丙烯睛(acrylic)或酯(ester)等基團；
- (2) 高鏈硬挺度(chain stiffness)；
- (3) 不與滲透分子發生反應；
- (4) 因分子對稱或有序、結晶或順向等造成的緊密鏈—鏈堆積能力(chain-to-chain packing ability)；
- (5) 分子鏈間有鍵結或吸引力；
- (6) 高的玻璃轉移溫度(glass transition temperature)。

表 2-1 所見為高分子中含有的一些常見化學基團對氧氣滲透性的影響[42]。在許多高分子中，特別是那些含有極性基團者，可從大氣中或與高分子接觸的溶劑中吸收水份，而這些具極性基團高分子會因吸收了水份而產生膨潤(swelling)或塑化(plasticising)效應而導致阻隔性降低[42](例子見表 2-2)。此外，由表 2-3 中亦可發現含高極性基團之高分子(如 cellulose acetate, PET, nylon 等)，其對氣體滲透之阻隔性較非極性高分子(如 HDPE)為佳。相反的，這些具高極性基團的高分子對水蒸氣之阻隔性較差，這也是因高分子被水塑化，而導致其水氣阻隔性降低[43]。

滲透性亦與高分子的密度、架橋度(crosslinking)有關，Auerbach 等人[44]曾針對一系列具相近化學結構的橡膠探討密度對其十八烷(octadecane)滲透性的影響。研究結果發現飽和和不飽和橡膠聚合物之密度與十八烷滲透性分別呈直線關係(見圖 2-4)，隨密度增加擴散常數變

小，因而降低其滲透率。而大部份的架橋效應(effect of crosslinks)的研究都是以不同硫化程度(degrees of vulcanization)之橡膠進行測試的，Barrer[45,46]等人曾報導過隨架橋度增加，擴散活化能(energy of activation for diffusion)及 pre-exponential factor 皆隨之增加，而擴散常數隨之下降，因而降低其滲透率(見表 2-4)[45]。

另一方面，高分子的結晶度會顯著地減小氣體或溶劑蒸氣的滲透速率，由於結晶構造具有較完整的分子堆積度(degree of molecular packing)，對一滲透分子(permeating molecule)而言，結晶板層(lamellae)因不能溶解氣體及擴散氣體，所以被認為是幾乎不可滲透的。因此，氣體或溶劑蒸氣的滲透一般被建議只發生於非晶區或結晶構造不完整區域[47-52]。此外，從表 2-5 中可看到結晶堆積完整度對滲透性的影響。簡單分子結構的線性高分子，易形成較佳的結晶鏈堆積結構，因此比主鏈上含有大側鏈基團及具較差完整結晶堆積的高分子有較佳的抗氣體滲透性。而對於相同的高分子，增加結晶度使非晶區減小，同時使氣體或溶劑蒸氣的滲透路徑加長，對阻隔性是有益的，因此，結晶度較高者其阻隔性亦較佳。如表 2-6 所示結晶度較高的聚烯烴和聚醯胺滲透性較低[43]。對於結晶高分子材料的滲透理論，Carman 提出高分子滲透係數與結晶度的關係，如方程式(2.3 及 2.4)所示[25]：

$$P = P_a(1-\Phi) \left[\frac{2}{(2+\Phi)} \right]^2 \quad (2.3)$$

$$D = D_a \left[\frac{2}{(2+\Phi)} \right]^2 \quad (2.4)$$

式中 P_a ， D_a 分別為完整非結晶區的滲透及擴散係數， Φ 為結晶度。

表 2-1 高分子官能基對氧氣滲透性的影響 (參考文獻 41)。

Nature of X in (— CH ₂ — CHX —) _n	P*O ₂ (cm ³ /(mil · day · 100 in ² · atm))
— OH	0.01
— CN	0.04
— Cl	8.0
— F	15.0
— COOCH ₃	17.0
— CH ₃	150.0
— C ₆ H ₅	420.0
— H	480.0

*The permeability coefficient P is defined her as the amount of vapor (cm³), permeating 100 in² of membrane of 1 mil. (1 mil. = 25 μ m) thickness in 1 day with a pressure difference of 1 atm across the membrane.

表 2-2 溼氣對氧氣滲透性的影響(參考文獻 42)。

Polymer	P_{O_2} ($\text{cm}^3/(\text{mil} \cdot \text{day} \cdot 100 \text{ in}^2 \cdot \text{atm})$)	
	Dry, at 0% r.h.	At 100% r.h.
Polyvinyl alcohol	0.01	25.0
Uncoated cellulose	0.13	200.0
Nylon	1.0	5.0
Polyvinylacetate	55.0	150.0
Acrylonitrile-styrene copolymer	1.0	1.0
HDPE	110.0	110.0

表 2-3 各種高分子之滲透性(參考文獻 43)。

Polymer ^a	P((cm ³ · mm)/(s · cm ² · cm Hg))			
	N ₂ , 30 °C	O ₂ , 30 °C	CO ₂ , 30 °C	H ₂ O, 90% R.H.25 °C
HDPE	2.7	10.6	35	130
PP	--	23	92	680
PVC	0.4	1.2	10	1560
Cellulose acetate	2.8	7.8	68	7500
Nylon 6	0.1	0.38	1.6	7000
PET	0.05	0.22	1.53	1300

^aHDPE, high density polyethylene; PP, polypropylene; PVC, polyvinylchloride; PET, polyethylene terephthalate.

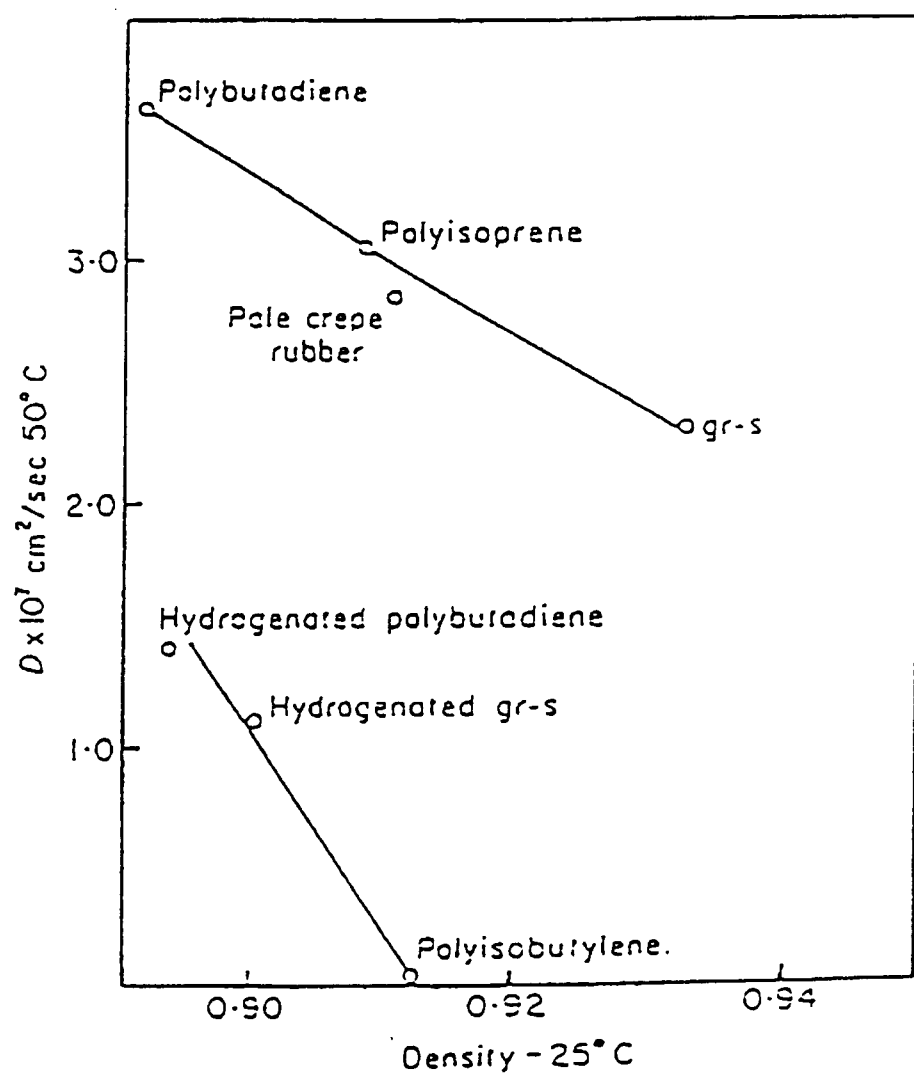


圖 2-4 十八烷對橡膠之滲透實驗中，橡膠之密度與其十八烷擴散常數關係圖(參考文獻 44)。

表 2-4 架橋度對天然橡膠之氮氣滲透性的影響(參考文獻 44)。

Sulfer content(%)	Ed* ¹	D ₀ * ²	D* ³ × 10 ⁶ 25 °C
1.7	8.0	0.74	1.80
2.9	8.5	1.26	0.80
7.15	9.7	3.24	0.27
11.3	11.0	12.0	0.11

*¹ Ed : 擴散活化能(energy of activation for diffusion)

*²D₀ : pre-exponential factor

*³D(擴散常數) = D₀ exp (-Ed/RT)

圖 2-5 為 Terylene(聚酯)薄膜的滲透與擴散係數與樣品結晶度的關係圖，其結果與方程式(2.3 及 2.4)預測相當吻合。

除分子及結晶構造外，高分子之順向(orientation)亦被發現對其滲透性有深遠的影響。高分子的順向度主要與延伸比(draw ratio)或其它加工條件(如吹瓶成形之吹袋比(blow ratio))有關，而由表 2-7 可看到隨延伸比增大(即順向度增加)，擴散係數明顯下降，因而導致滲透性降低[53]。此外，對於非結晶性高分子，分子順向可降低滲透率約 10-15%，但對經順向後之結晶性高分子，其滲透率則可降低超過 50%(見表 2-8)[42]。

表 2-5 結晶堆積完整度與分子側鏈基團對氧氣滲透性的影響(參考文獻 42)。

Polymer	Structure	Packing ability	Po ₂ (cm ³ /(mil · day · 100 in ² · atm))
HDPE	(-CH ₂ -CH ₂ -)	Good	110
PP	(-CH ₂ -CH-) CH ₃	Fair, hindrance of CH ₃ group	150
Poly-4-methyl pentene-1	(-CH ₂ -CH-) CH ₂ CH CH ₃ CH ₃	Poor, bulky side groups	4000

表 2-6 高分子的結晶度對氧氣滲透性的影響 (參考文獻 42)。

Polymer	Crystallinity (%)	P_{O_2} ($\text{cm}^3/(\text{mil} \cdot \text{day} \cdot 100 \text{ in}^2 \cdot \text{atm})$)
LDPE	50	480
HDPE	80	110
Nylon 66, quenched	20	8.0
Nylon 66, annealed	40	1.5

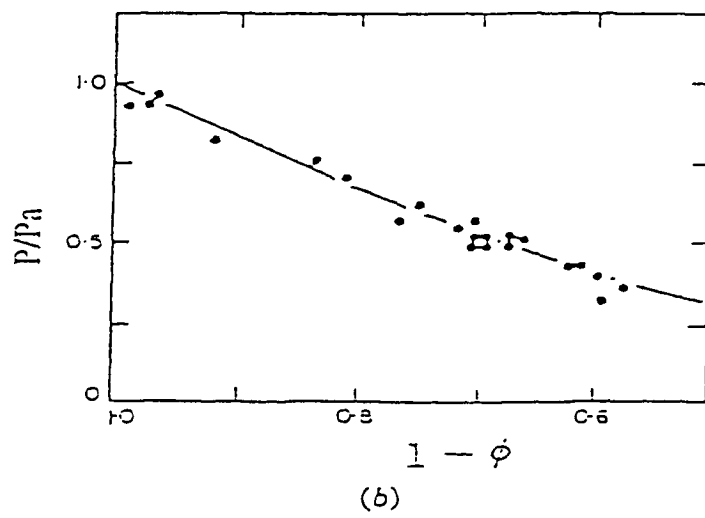
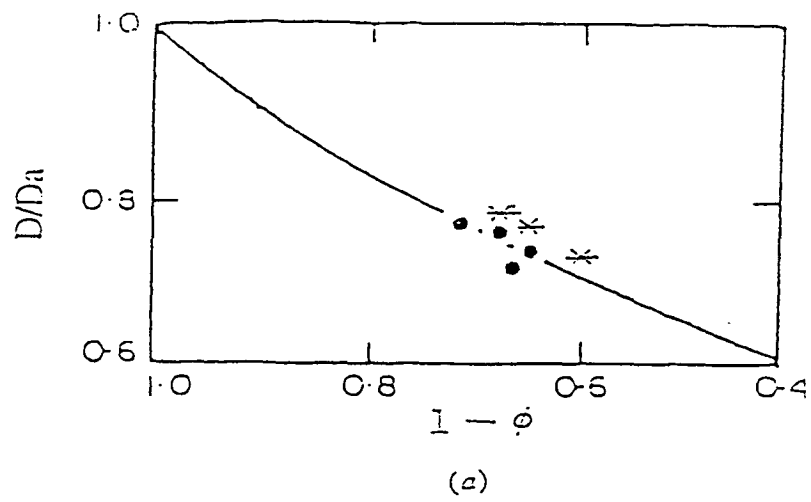


圖 2-5 Terylene 薄膜的滲透與擴散係數與樣品結晶度之關係圖(a) 氮(*)、(b)氮(•)(參考文獻 25)。

表 2-7 分子順向對聚苯乙烯(polystyrene)之二氧化碳滲透性的影響
(參考文獻 53, 54)。

Draw Ratio	Orientation Factor, f	Permeability ($\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot$ $\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot$ $\text{sec} \cdot \text{cm Hg}$) $\times 10^{10}$	Diffusivity, D (cm^2/sec) $\times 10^{10}$	Solubility, S ($\text{cm}^3(\text{STP})/$ $\text{cm}^3 \cdot \text{cm Hg}$)
1.0	0.0	8.0	24.0	0.33
1.8	0.016	5.8	19.0	0.31
3.1	0.048	2.9	7.5	0.39
4.4	0.122	1.5	--	--
5.0	0.170	1.0	4.6	0.21

表 2-8 分子順向對氧氣滲透性的影響(參考文獻 53, 54)。

Polymer	Elongation (%)	$P_{O_2}(\text{cm}^3/(\text{mil} \cdot \text{day} \cdot 100 \text{ in}^2 \cdot \text{atm}))$
PP	0	150
	300	80
PS	0	420
	300	300
PET	0	10
	500	5
Styrene-acrylonitrile copolymer	0	1.0
	300	0.9

2.2.3 添加劑對滲透性的影響

為製造一包裝用的特別容器，通常會加一些添加劑到高分子中，以改善其性質。可能包含有塑化劑(plasticizers)、衝擊改質劑(impact modifiers)和其它單體或高分子添加劑，但這些物質的存在通常會增加滲透性。這是因為塑化劑的加入，會使高分子的內聚能低，因此增加鏈的可動性，所以大大地增加了擴散係數[25]。例如將橡膠混入玻璃性高分子中作為耐衝擊改質劑，會造成其阻隔性的降低(詳見表 2-9)[25,42]。另外，共聚合也會降低阻隔性，特別是共聚合體本身是柔韌性或阻隔性較差之材料。

表 2-9 添加劑對氧氣滲透性的影響(參考文獻 42)。

Polymer	Type	P_{O_2} (cm ³ /(mil · day · 100 in ² · atm))
SAN	Unmodified	70
ABS	SAN+rubber	100
PMMA	Unmodified	17
XT polymer	PMMA+rubber	20-40
PVC	Unmodified	8
PVC bottle capped	PVC+rubber	15
PVC flexible	PVC+plasticiser	150
PVdC	Unmodified	0.1
Saran film	PVdC+plasticiser	1.3
PVdC	Homopolymer	0.1
PVdC/PVC	Copolymer	1.0
PAN	Homopolymer	0.04
PAN/styrene	Copolymer	1.0

2.3 聚乙烯阻隔性容器之製備

高密度聚乙烯(HDPE)發展於 1950 年代，是很適合製成瓶子的，特別是以當時最重要的加工方式—押出吹瓶成型(extrusion blow molding)來加工。到了 1970 年，高密度聚乙烯瓶攻佔了相當大部份用來裝漂白劑，洗潔劑和牛奶的玻璃瓶市場。而取代用來裝防凍劑和引擎油等汽車產品的不鏽鋼罐是另一個主要市場。然而，聚烯烴材料有一個很大缺點，就是阻隔烴類溶劑和氣體(如氧氣等)之滲漏不佳。如表 2-10 所示[55,56]，對甲苯(toluene)的滲透阻隔性，nylon 6 和 ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) 約是高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE) 的 1000-2000 倍，而對於氧氣滲透的阻隔，nylon 6 和 EVOH 分別約是 HDPE 的 40 和 5500 倍。因而歐、美、日等先進國家先後開發出各種技術[57-60]，以改善聚乙烯瓶的阻隔性。大部份的改善方式都是以高密度聚乙烯為主要結構層，再結合一層不同種類高分子之阻隔薄層。此種結構對氧氣及烴類溶劑之滲透具強阻隔效果。

目前已開發出的技術有表面處理、多層共擠押(multi-layer coextrusion)及積層(laminar)成型。其中表面處理技術又分為磺化處理(sulphonation)和氟化處理(fluorination)兩大類。磺化處理是在聚乙烯瓶成型完後，將混合 20%SO₃ 之空氣注入容器內部，再用 NH₃ 淨化後完成。製得之容器具有良好的汽油阻隔性(見圖 2-6)[61]。此製程之缺點為製程危險、污染性高及投資成本較高且廢料難回收。而氟化處理的方法有很多種[62-65]，例如 AIROPAK 製程是在聚乙烯吹瓶成型時，以 F₂/N₂ 混合氣體取代空氣將聚乙烯吹成容器(見圖 2-7)[66]。而氟化處理製程與磺化處理製程具有相同缺點。多層共擠押法則將聚乙烯與阻隔性高分子(nylon 或 EVOH)利用共擠押(coextrusion)方式成型。但由於 nylon 或 EVOH 與聚

表 2-10 高分子容器之甲苯及氧氣滲透性的影響(參考文獻 55, 56)。

	HDPE	Nylon 6	EVOH ^a
Oxygen (0% relative humidity, 23 °C), cm ³ · 100 in ² · day · atm	110	2.6	0.02
Toluene (23 °C) g · 116 mil/100 in ² · day		0.11 ^b	0.054 ^b

^a Ethylene-vinyl alcohol copolymer, 32 mol % ethylene

^b 50% relative humidity

乙烯為不相容塑料，故其間需增加黏著層(改質聚乙烯)，以增強 nylon 或 EVOH 與聚乙烯之結合力。多層共擠押之優點在於阻氣效率極佳，耐久性佳且置換阻隔材料之程序相當容易。但其缺點為機台複雜，投資成本極高、控制難及廢料難回收。因此加工工藝簡單(可利用傳統 PE 吹瓶成型機)，廢料可回收再使用及投資成本低的積層法(Laminar)[67]，可免除上述二法的缺點，而廣受容器成型業者的青睞，近年來發展快速。唯積層法之技術層次極高(必需有效地控制薄板(Lamellar)成長層狀平行分佈)，其理念僅曾稍微揭露於 Du Pont、臺灣聚合公司之相關專利及少數文章[8,9,68,69]。即將聚醯胺、聚乙烯及相容劑摻合或改質聚醯胺(即經加入相容劑之聚醯胺)及聚乙烯摻合，在低剪切力條件進行混練和熔融拉伸，以吹瓶成型得聚乙烯為連續相，阻隔性樹脂形成很多不連續的重疊薄板狀(Lamellar)積層之容器。

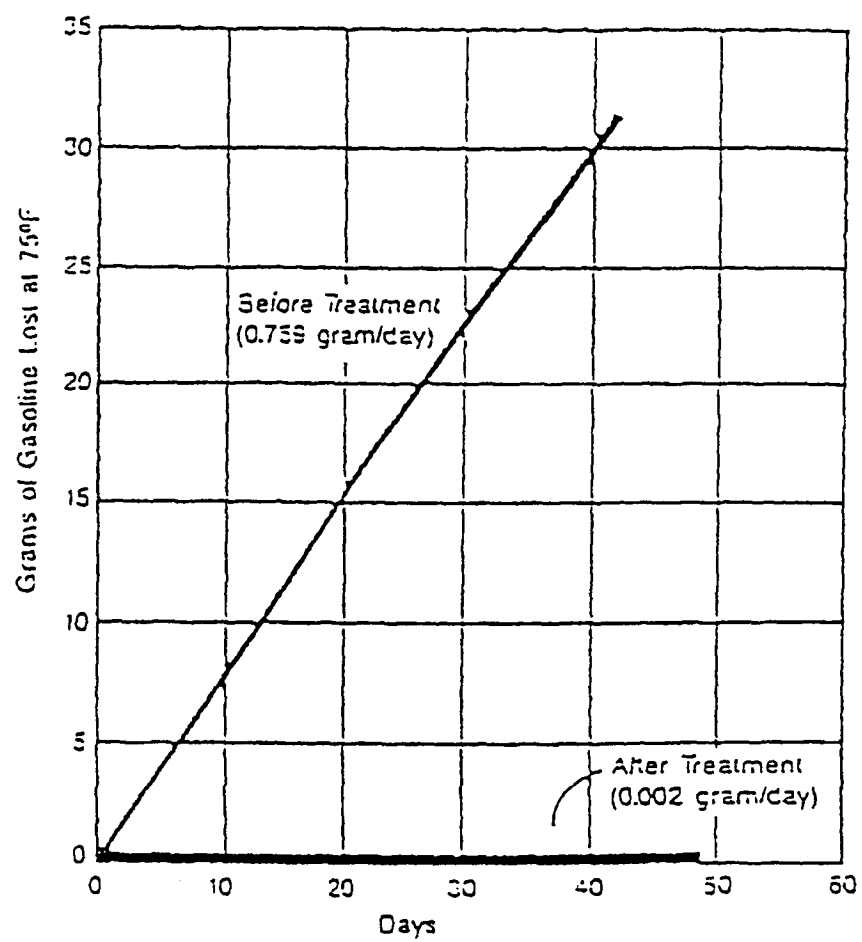


圖 2-6 表面磺化處理對聚乙烯之汽油滲透性的影響 (參考文獻 61)。

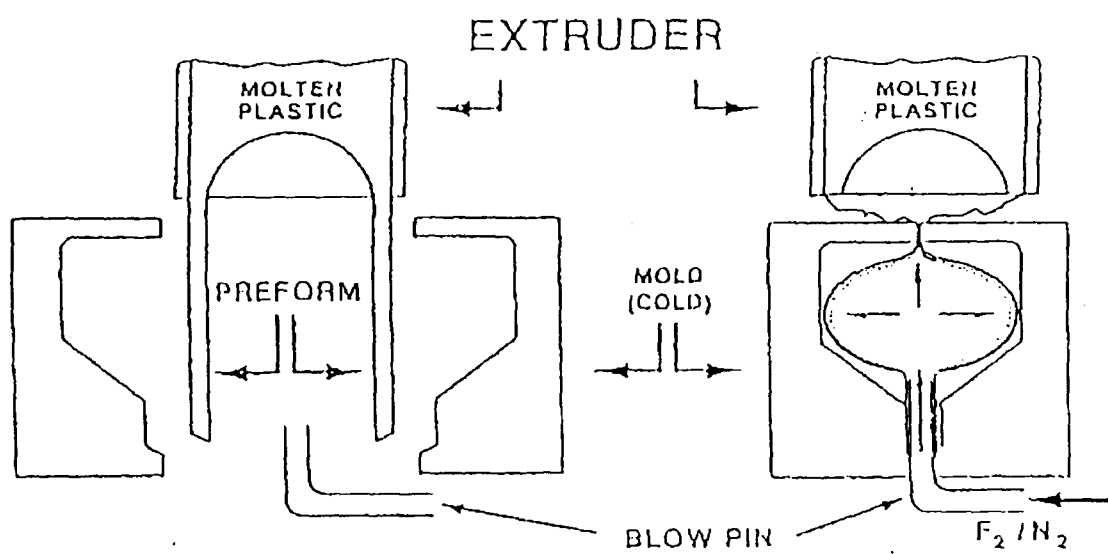


圖 2-7 AIROPAK 製程製備氟化吹瓶成型容器之示意圖(參考文獻 66)。

2.4 聚摻合物中的相容劑先質

事實上，大部份聚摻合物均屬不相容的(imcompatible)為了改善兩不相容聚合物間的相容性以達到更佳改質效果，已有下列改善方法可使用[15,70]：

2. 加入相容劑(compatibilizer)：

此相容劑須和摻合物中各成份均具有良好的相容性，因而可增進各成份間的相容性。這類相容劑包括具有官能基的接枝(graft)或塊狀(block)共聚合物等。

(2)利用接枝(grafting)方式：

此法乃是直接將具有活性的官能基接到高分子側鏈上，以便增強界面間的接著力，進而達到提升相容性的目的。

所以相容劑先質(compatibilizer precursors)對於兩種不相容的聚合物摻合時，扮演著相當重要的角色。這些物質通常是塊狀共聚物和接枝共聚物或是具化學反應性的物質(chemically reactive species)。其中典型具化學反應性的相容劑先質是馬來酸酐接枝化聚烯烴(maleic anhydride grafted polyolefins)，當它與聚醯胺作用時，會形成接枝共聚物。此接枝共聚物可改善摻合物的相容性，一般稱它為相容劑(compatibilizer)，而相容劑的主要功用為(1)降低界面張力，(2)改善界面黏著性及(3)形態的安定化[70]。

相容劑先質應用於聚摻合物中源於 1960 年代，但認真的考慮它們對摻合物相形態和機械性質的影響則開始於 1970 年代。Heikens 等人[71-74]在 polyethylene/polystyrene 摻合物中加入 poly(ethylene/styrene)的接枝共聚物和 poly-(ethylene/butylene/ styrene)的塊狀共聚物來改善其界

面接著性。另外，Ide 和 Hasegawa[75]加入 maleinated poly-propylene 於 polypropylene/ polyamide 摻合物中，發現相容劑可降低分散相粒子大小及提高其機械性質。Endo 等作者[76]亦發現 SEBS 塊狀共聚物可增加 polyethylene 及 poly-carbonate 之相容性。Yoshida 等作者[77]發現 poly(styrene/ ethylene/butylene terephthalate)塊狀共聚物可增加 polystyrene 或 poly(p-phenylene oxide)和 terephthalic acid based polyesters 之相容性。Jiang 等人[78]曾報導過 poly(styrene/ bisphenol A carbonate)塊狀共聚物的相容化能力。此外，Setua 等作者[79]亦發現 chlorinated polyethylene 可加強 butadiene-acrylonitrile 共聚物/ethylene-propylene 共聚物的摻合物之相容性。Heikens 等作者[71-74, 80-82]進一步推論這些相容劑都會集中在界面區，扮演可作用於兩相不相溶相液體界面間之乳化劑(emulsifiers)，加強其界面性質。Fayt, Jerome 和 Teyssie[83]進一步使用 poly(ethylene/ butylene/ isoprene/ styrene)塊狀聚合物在 polyethylene/ polystyrene 摻合物中，利用四氧化鐵(osmium tetroxide)染色，可以看到塊狀聚合物中的 isoprene 出現在界面邊界。

在分子摻合物的研究中，很多研究[76, 84-97]都將研究焦點放在摻合相的粗糙(coarsening)程度或合併(coalescence)。但卻少有研究報導不同相容劑對其摻合形態及物性的比較研究。在這些少數研究中[98,99]，Chen 等作者[98]曾針對 polyethylene/ polystyrene，polystyrene/ polyamide 6，polyethylene/polyamide 6，polystyrene/ poly(ethylene terephthalate) 四種摻合物添加各種相容劑，探討相容劑對摻合物的界面張力，相形態及機械性質的影響。Miettinen 等作者[99]曾探討相容劑對 polyamide/ polypropylene 摻合物的機械性質，形態結構及流變性質之影響，所用的相容劑包括：(I)接枝 0.4wt% 甲酸之乙烯-丁烯丙烯酸(EBAA)，(II)接枝 0.15wt% 馬來酸酐之聚丙烯，(III)接枝 2wt% 馬來酸酐

之 SEBS(styrene/ ethylene/ butylene/ styrene)塊狀聚合物，(IV)含 8wt% glycidyl methacrylate 之 ethylene/ethyl acrylate/ glycidyl met-hacrylate terpolymer(具環氧基)。Lu. M.等作者[100]曾探討相容劑對增韌尼龍 6 之形態及物性之影響。Machado 等作者[101]曾探討四組不相容摻合物系統：(1)苯乙烯-馬來酸酐/苯乙烯-丙烯晴(SMA/SAN)：添加聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)可改善此摻合物之抗拉強度及衝擊強度，可降低界面張力，故降低分散相粒徑。(2)SMA/ABS：添加 PMMA，降低聚丁二烯橡膠之凝聚，改善摻合物之衝擊強度。(3)聚偏二氟乙烯(PVF2)/ ABS(75/25)：添加 PMMA，因其與 PVF2 交互作用強，故 PMMA 於 PVF2 富相中，增加體積分率 PVF2 體積分率且降低其黏度，故增加相容性及發生相轉移。(4)PVF2/ABS：添加 PMMA，改善摻合物之伸長率及衝擊強度。Duvall 等作者[102]亦曾探討以馬來酐接枝之順排聚丙烯為相容劑對聚醯胺 66/聚丙烯(polyamide 66/ polypropylene)摻合物性質的影響。

2.5 改質聚醯胺(Modified polyamide, MPA)之製備原理

通常聚乙烯等不具極性之聚烯烴與具醯胺基(-CONH)及末端胺基(-NH₂)等的聚醯胺為不相容(incompatible)。鑑於聚醯胺所含官能基易與其它極性塑材行化學反應而增加相容性(compatibility)，引用共反應性相容劑(co-reactive compatibilizer)(即相容劑先質)遂為製備均相或積層聚烯烴/聚醯胺摻合物的要訣。比如，酸酐(如馬來酸酐)接枝化聚烯烴，酸酐接枝化 styrene/ethylene/butylene/styrene (SEBS)共聚物，以金屬離子中和過之烯烴/羧酸或酯共聚物(即所謂的離子型聚合體，Ionomer)及具環氧基之環氧共聚物等均為製備聚烯烴/聚醯胺摻合物合適之相容劑，其可提高聚烯烴與聚醯胺之接著強度。一般製備聚烯烴/聚醯胺摻合物，首先先行以反應性擠壓方式將相容劑先質與聚醯胺混合，製備得與聚乙烯相容性較佳之改質聚醯胺，其典型化學反應例舉如圖 2-8(a)[103]，之後，再以此改質聚醯胺與聚乙烯混合吹瓶成型製得成品。相容劑先質中所含之酸酐(anhydride)或酯基(ester groups)等官能基可與聚醯胺所含的胺基(amine groups)反應，其所形成的相容劑先質/聚醯胺接枝共聚物(見圖 2-8(a))，扮演著聚醯胺和聚乙烯相間的界面劑(interfacial agent)，可降低聚乙烯基材中聚醯胺的粒子大小，並可提高聚乙烯與聚醯胺相間的黏著性。本研究即採用離子性乙烯共聚物(Ionomer)之相容劑先質，以反應性擠壓(Reactive Extrusion)方式製備得與 PE 相容性改善之 MPA。其中 CP 上的羧基(carboxyl group)會和聚醯胺(PA)的末端胺基 (-NH₂)或主鏈上之醯胺基(-CONH-)，而形成 CP—接枝—PA。其可能發生之化學反應例舉如圖 2-8(b)。

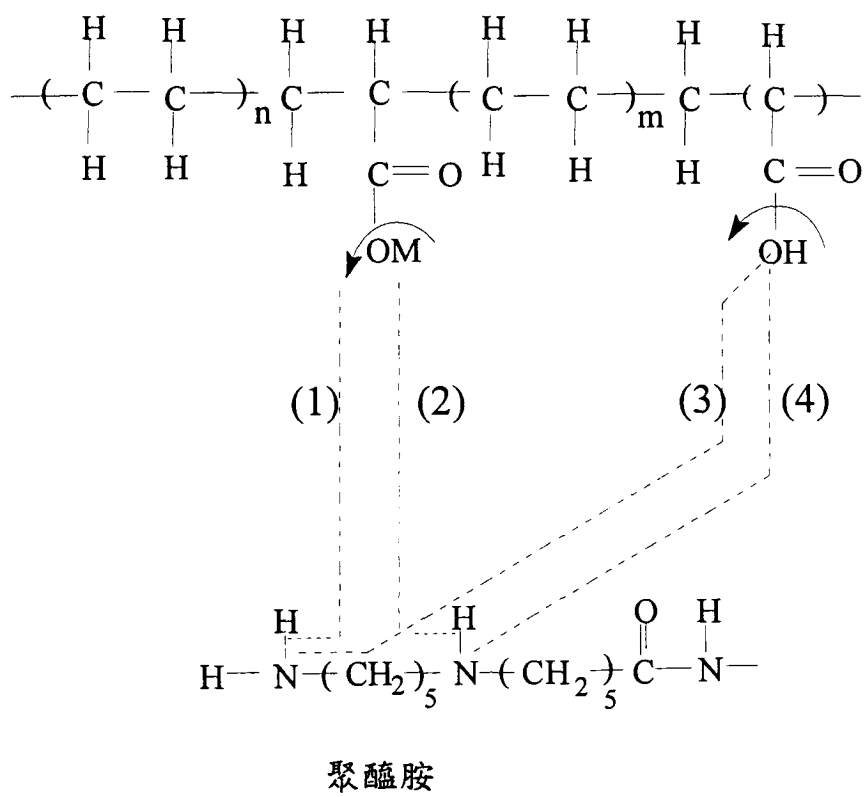


圖 2-8(b) 典型胺基-離子性乙烯共聚物反應。

2.6 聚烯烴/聚醯胺摻合物之研究

高密度聚乙烯(HDPE)具有易加工性、高耐衝擊性、優異的低溫柔曲性、高抗濕氣滲透性、質輕及價格低等特點，唯一美中不足的是 HDPE 容器在貯存烴類溶劑時會嚴重滲漏；與聚乙烯等聚烯烴(Polyolefin, PO)相較，聚醯胺(Polyamide, PA)具有機械強度、耐熱性、阻氣性、抗烴類溶劑等均佳的優點，唯其容易吸濕而折損成型品的剛性、尺寸安定性及電氣性質等。由於聚合物摻混(Polymer Blending)技術為一種市場導向之開發新塑材的經濟有效方法，例如採用聚烯烴與聚醯胺開發高性能/成本比之聚摻合物，一直是從事塑膠摻配業界的努力目標之一。因此，若能適切摻合 PO 與 PA 以截長補短，甚至達相乘效果，此聚摻合物會是頗富競爭力的塑材之一[6,7]。

回顧 PO/PA 摻合物研究，極大部分集中於互容(compatible)的均相(Homogeneous Phase)系[104-108]，其主要探討添加相容劑對 PO/PA 摻物流變、形態、熱學性質、機械性質及加工性等之影響。關於互溶性 PO/PA 摻合物之製備，Hell J.等作者[109]揭示於 HDPE/PA6 中添加微量氯化聚乙烯，可提高 HDPE 容器的汽油及石油阻隔性並增加高電壓抗腐蝕性。Breck A.K.等作者[110]開發出利用 HDPE、PA66 及相容劑(如乙烯/甲基丙烯酸共聚合體、離子型聚合體(Ionomer))乾混後射出成型以製成對氧氣具高阻隔性容器的技術。其他以 PA 改善 PO 阻隔性之技術，諸如美國專利第 3,873,667 號揭示以熱處理法提高 PO/PA 摻合物之氣體阻隔性。美國專利第 3,093,255 號揭示藉高壓強力混合以製備 PO/PA 摻合物。及美國專利第 3,373,222、3,373,223、與 3,373,224 號等則揭示使用羧基化聚乙烯、乙烯-丙烯酸共聚物，乙烯-甲基丙烯酸共聚物與離子化乙烯-不飽和羧酸共聚物等分散劑以提高 PO/PA 摻合物之阻隔性與機械性質。

至於國內研究機構所從事 PO /PA 摻合物之研究，則大多著重於研製超韌 PA，諸如工研院化工所研究 PA6 /馬來酞接枝化 EPDM 摻合物[111]；中國技術服務社觸媒研究中心 PA6 /彈性體/馬來酞接枝化 PE 摻合物[112]；及中山大學材料研究所研究 PA6 /馬來酞接枝化 EPR 摻合物等[113]。

關於相容(Compatible)但非互溶性(immiscible)異相(Heterogenous Phase) PO/PA 摻合物之製備，Subramanian P. M.[4,5]、Diluccio R. C.[8]及 Mehra V. K.[68]將 PA 羧基化改質後，依其開發的積層技術，可有效改善 HDPE 的烴類溶劑阻隔性及抵抗性。台聚公司[69]利用反應性擠壓(Reactive Extrusion)原理，將 PA 羧基化改質以製備對有機液體和蒸氣具有低滲透性、抗溶劑與耐衝擊之 PO/PA 摻合物。此二技術有單一步驟加工可變化且成本低等優點，而適於製作盛裝汽油、二甲苯等有機溶劑的容器及汽機車油箱，氧氣阻隔性薄膜及容器，並成為殺蟲劑及各種功能性與特用化學品的適當包裝材。上述 PE/PA 非互溶性異相摻合物製備技術之相關文獻雖不少，但是探討 PE/PA 異相摻合物之流變、形態及阻隔性質影響之相關文獻則較少。僅有 Utracki L.A.等作者[114]探討 HDPE/PA6 之熔融流變性質，Subramanian P.M.等作者[6,7]探討 HDPE/羧基化 PE/PA 積層摻合物之形態、物性及阻隔性，Kamal M.R.等作者[115]探討非互溶性 PE/PA 摻合物薄膜之氧氣及水蒸氣滲透性，Bell R.等作者[116]介紹採用積層阻隔技術所吹瓶成型塑膠油箱的性能，Torradas J.M.等作者[117]介紹可應用於食品包裝的新穎積層阻隔氧氣技術，以及 Ghiam F.等作者[118]探討 PA6/HDPE 摻合物於射出成型及壓縮成型之形態結構。但均未見這些文獻有系統化的深入之探討塑料組成對吹壓成型聚摻物流變、形態、阻隔性及結晶性質等之影響，遂興起吾人在此方面強烈探討動機。

2.7 高分子聚合體晶體的退火作用的影響

高分子聚合體的機械性質取決於各種結構、分子、及環境的因素，而溫度對於高分子聚合體的機械性質與結晶度及結晶型態有很大影響。因此，退火作用(annealing)的溫度和時間對高分子聚合體的機械性質有相當程度的關連。

高分子聚合體的退火作用其溫度需要維持在 T_g 之上，當溫度低於 T_g 下時，非晶區中的分子鏈段是被凍住而無法自由活動，聚合體鏈束縛在一起，除非有足夠大的空間，否則分子的運動是不會發生的，此時高分子聚合體是處於玻璃態。由此可見，非晶區中自由體積是決定機械性質的一項最重要因素，特是在長時間的情況下。有趣的是，自由體積可以藉著在 T_g 附近溫度退火來減少，當溫度高於 T_g 時，分子鏈段可自由活動，內應力得以鬆弛，也就是因為如此，退火對於結晶性的高分子聚合體機械性質之行為有很大的影響。

對於一些結晶性的高分子聚合體而言，如聚乙烯其退火溫度和測試溫度通常介於熔點與玻璃化溫度之間，也因此對於結晶性的聚合體而言，其退火作用將會造成模數的增加，減低了蠕變和應力鬆弛的速率[119-121]。

事實上，結晶性聚合體的形態學與性質主要決定於高溫退火處理，退火作用能使結晶度增加。別外，在退火過程中(尤其接近結晶性 α -轉變溫度)，結晶度的增加常伴隨著球晶的形成[122]，且趨向於增加球晶大小，而在室溫或低於室溫長時間週期內亦可能發生老化或慢慢退火程序[123]，這緩慢改變，其在室溫可能繼續許多天。

第三章 實驗

3.1 實驗流程

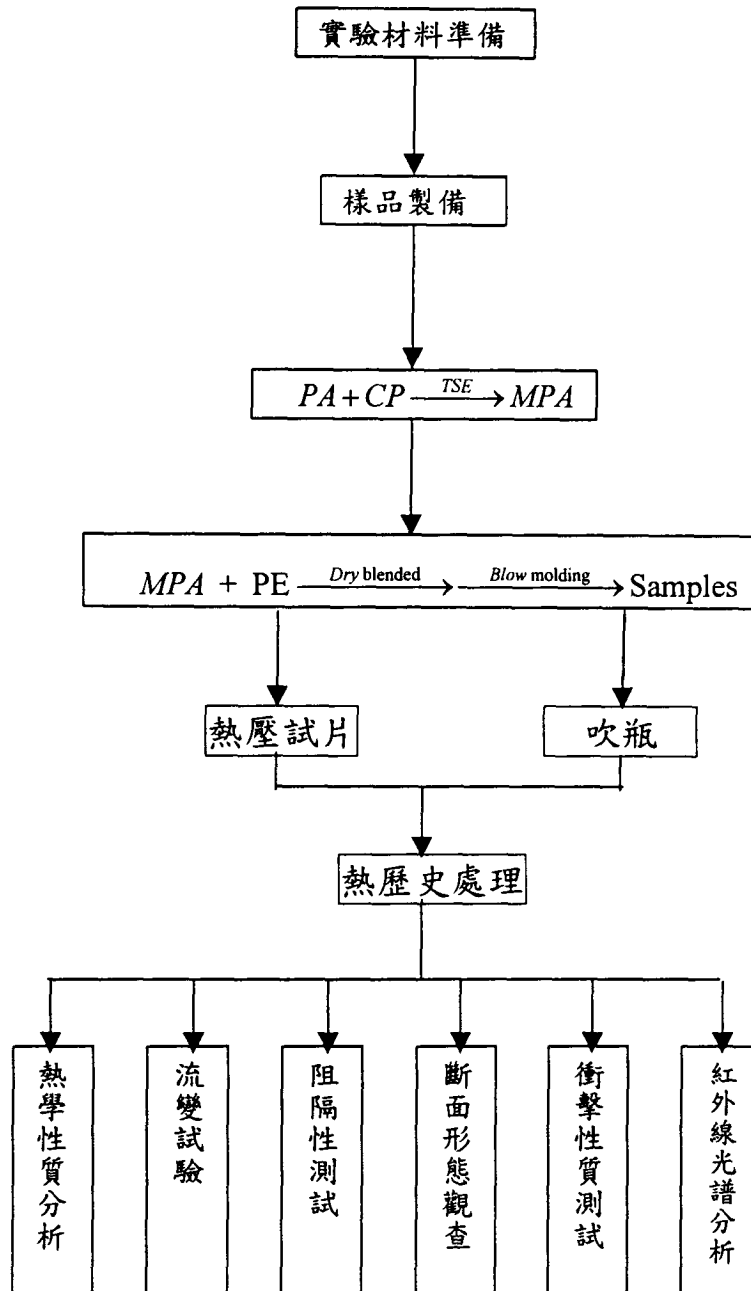


圖 3-1 實驗流程。

3.2 原料準備

本實驗所使用的聚乙烯(PE)，聚醯胺(PA)和相容劑先質(CP)均為市售之商品，其物理性質綜合於表 2-1 中，其中密度是摘自商品目錄中，其它性質之實驗過程將於後面做詳細說明。為方便說明起見，爾後吾人將聚乙烯、聚醯胺及相容劑先質分別以 PE、PA 及 CP 代稱之，其中 PE 為一般吹塑級 HDPE，PA 為 polyamide 6，CP 為乙烯/丙烯酸共聚物。而抗氧化劑為 Ciba-Geigy 公司提供之 Irganox B225。

表 3-1 PE、PA 和 CP 之物理性質。

性質	樣品	PE	PA	CP
熔融指數*(g/10min)		0.36	2.4	9.20
密度(g/cm ³)		0.954	1.13	0.96
熔點(°C)		136	224	95

* 230°C / 2.16kg

3.3 樣品製備

在反應擠壓(reactive extrusion)前，所有的 CP 和 PA 先分別置於 60°C/8 小時及 80°C/16 小時下烘乾。將 PA 和 CP 烘乾後，PA:CP 分別以 90:10、85:15、80:20、60:40 之重量比摻混並加入 1500 ppm 抗氧化劑先經乾混(dry-blended)，再以雙螺桿擠出機(twin screw extruder)(見圖 3-2)，進行反應性擠壓。其中螺桿速度為 100 rpm，喂入區溫度為 215°C，擠出溫度為 230°C。反應擠壓後擠出物(即改質聚醯胺，modified polyamide, MPA)以 15°C 的冷水急速冷卻，然後以切粒機製粒。表 2-2、2-3、2-4 綜列本計畫所製備的樣品與其組成。

MPA 與 PE 摻混吹瓶前，這些 MPA 需先在 80°C 下烘乾 16 小時。再以不同的 PE 和 MPA 重量比混合經吹瓶成型機(blow molding machine)(見圖 3-3)吹瓶成型，其中所使用螺桿轉速為 20Hz，吹瓶機內各段加工溫度為 200、215、230、230、230、230°C。吹瓶後的瓶品瓶子重約 100 克，容量約 0.75 升，而瓶壁厚度約 2 釐米。

表3-2 改質聚醯胺(MPA)樣品之組成表。

樣品	MPA ₁₀	MPA ₁₅	MPA ₂₀	MPA ₃₀	MPA ₄₀
PA(%)	90	85	80	70	60
CP(%)	10	15	20	30	40

表 3-3 PE₉₀/MPA_S 系列摻合瓶樣品之組成表。

樣品組成	PE ₉₀ /PA	PE ₉₀ /MPA ₁₀	PE ₉₀ /MPA ₁₅	PE ₉₀ /MPA ₂₀	PE ₉₀ /MPA ₃₀	PE ₉₀ /MPA ₄₀
PE (%)	90	90	90	90	90	90
PA (%)	10	9	8.5	8	7	6
CP (%)		1	1.5	2	3	4

表 3-4 不同比例 PE 及 MPA₁₅ 摻合瓶樣品之組成表。

樣品組成	PE ₉₅ /MPA ₁₅	PE ₉₀ /MPA ₁₅	PE ₈₅ /MPA ₁₅	PE ₈₀ /MPA ₁₅	PE ₇₀ /MPA ₁₅
PE(%)	95	90	85	80	70
MPA ₁₅ (%)	5	10	15	20	30

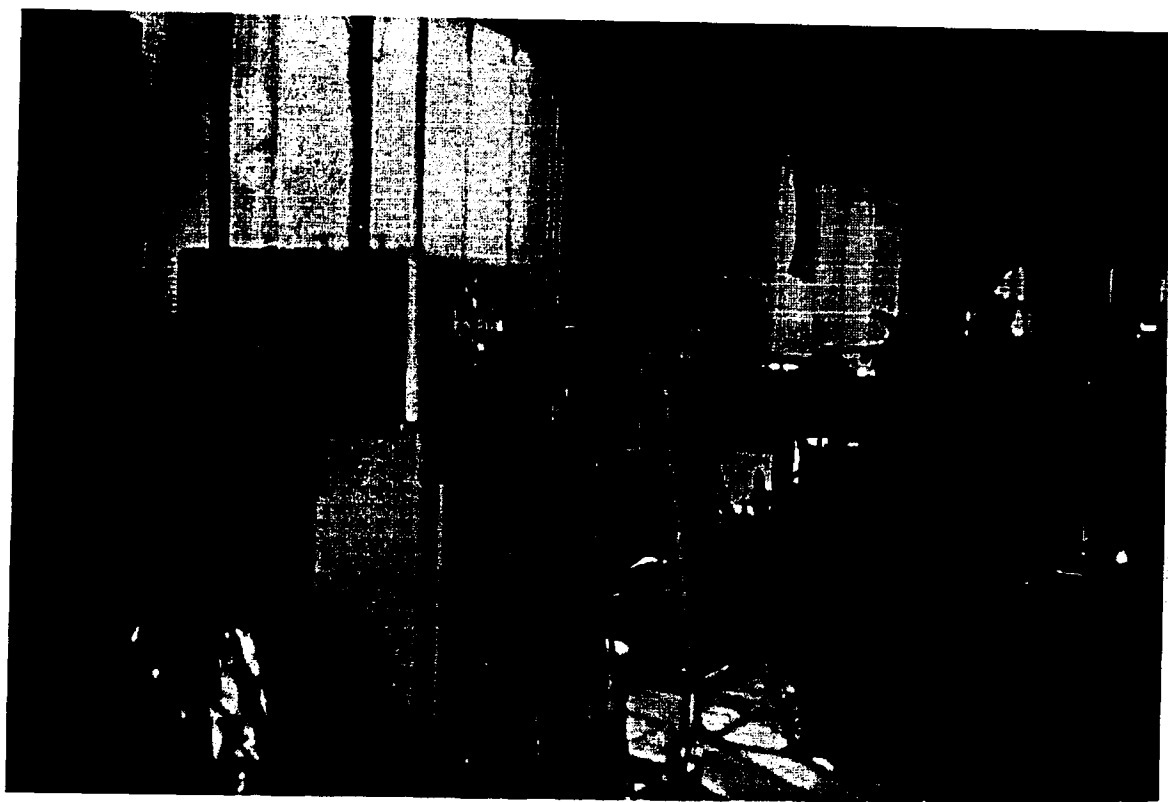


圖3-2 雙螺桿擠壓機。

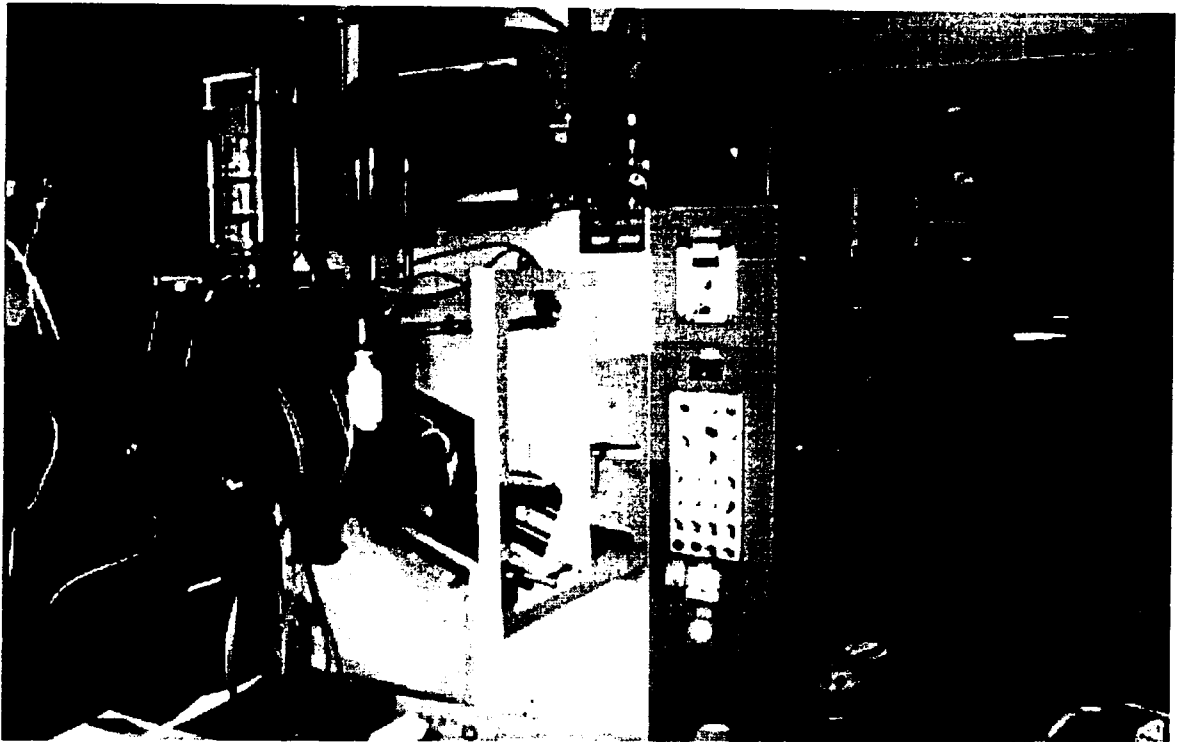


圖3-3 吹瓶成型機。

3.4 MPA之接枝效率測定

在製備MPA時，CP上的羧基(carboxyl group)會和聚醯胺的末端胺基(amine group)或醯胺基(amide group)反應，而形成CP—接枝—PA共聚物。此共聚物之形成測定是以Serpe等作者[124]所建議之“溶劑萃取”(solvent extraction)的技術和傅立葉轉換紅外光(Fourier Transform Infrared, FTIR)光譜儀分析來估測的。其估測步驟為每種樣品各取5克放入100毫升甲酸溶液中，以80℃萃取2小時，然後分別將溶解相和不溶相乾燥、稱重。此乾燥後之溶解相及不溶相樣品再經200℃/20MPa熱壓成型成約0.1mm厚之薄膜，以傅立葉轉換紅外光光譜儀進行分析。CP和MPA所含的羧基是藉在約1790 cm^{-1} 存在的 $\delta(\text{C}=\text{O})$ 吸收峰來證明的。CP、MPA的溶解相和不溶相的每個主鏈上羧基的標準化含量(the normalized contents of carboxyl groups per backbone chain, NCC)，被用以估算CP接枝到PA上的接枝效率其定義如方程式(2.1)所示：

$$NCC = \frac{\delta(\text{C}=\text{O}) \text{ 由 } 1760 \text{ 積分到 } 820 \text{ cm}^{-1} \text{ 吸收峰的面積}}{\text{CP 上 } \text{CH}_2 \text{ 基團由 } 640 \text{ 積分到 } 820 \text{ cm}^{-1} \text{ 吸收峰的面積}} \quad (2.1)$$

MPA所含羧基的含量是以方程式(2.2)計算：

$$\begin{aligned} NCC(\text{MPA}) = & \text{重量百分率(溶解相)} \times NCC(\text{溶解相}) + \\ & \text{重量百分率(不溶相)} \times NCC(\text{不溶相}) \end{aligned} \quad (2.2)$$

在每個MPA中CP接枝到PA上的標準化接枝效率(the normalized grafting efficiency, NGE)是依據方程式(2.3)來估算：

$$NGE = 1 - (\text{MPA 的 } NCC / \text{純 CP 的 } NCC) \quad (2.3)$$

3.5 流變性測試

所有樣品之熔融指數 (melt index, MI)，是依照 ASTM D1238 在 230 °C/2.16kg 下，使用 Kayeness Inc. Led Eye Set AT.250 之熱熔膨脹分析儀測定。而其剪切黏度之測定，是使用 Rosand Precision Advanced Capillary Extrusion Rheometer 之毛細管流變儀(見圖 3-4)分析之。所使用之毛細管孔徑 (Capillary Radius) 為 1mm，長紡口 (Long Die) 之長度為 16mm，而短紡口 (Short Die) 之長度為 0.25mm。其測試條件為料管溫度設定於 230°C 下，以連續 16 個階段之擠壓速度分別為 100、90、80、70、60、50、40、30、20、10、8、6、4、3、2 及 1 mm/min 進行測試。取多種不同剪切速率 (shear rate) 約至 100 1/s 之剪切熔融黏度 (melt shear viscosities, η) 作為比較用。因為一般預估高分子在吹瓶成型前，擠壓形成塑胚其剪切速率約小於 100 1/s。將 MPA 樣品在各剪切速率之熔融剪切黏度除上 PE 樣品之在各剪切速率之熔融剪切黏度此值定義為黏度比 (viscosity rate, VR)[124,125]。其可用來推測 PE/MPA 摻合物吹瓶成形時，MPA 分散相變形行為及對 PE/MPA 阻隔性，衝擊性能等各物性之影響。

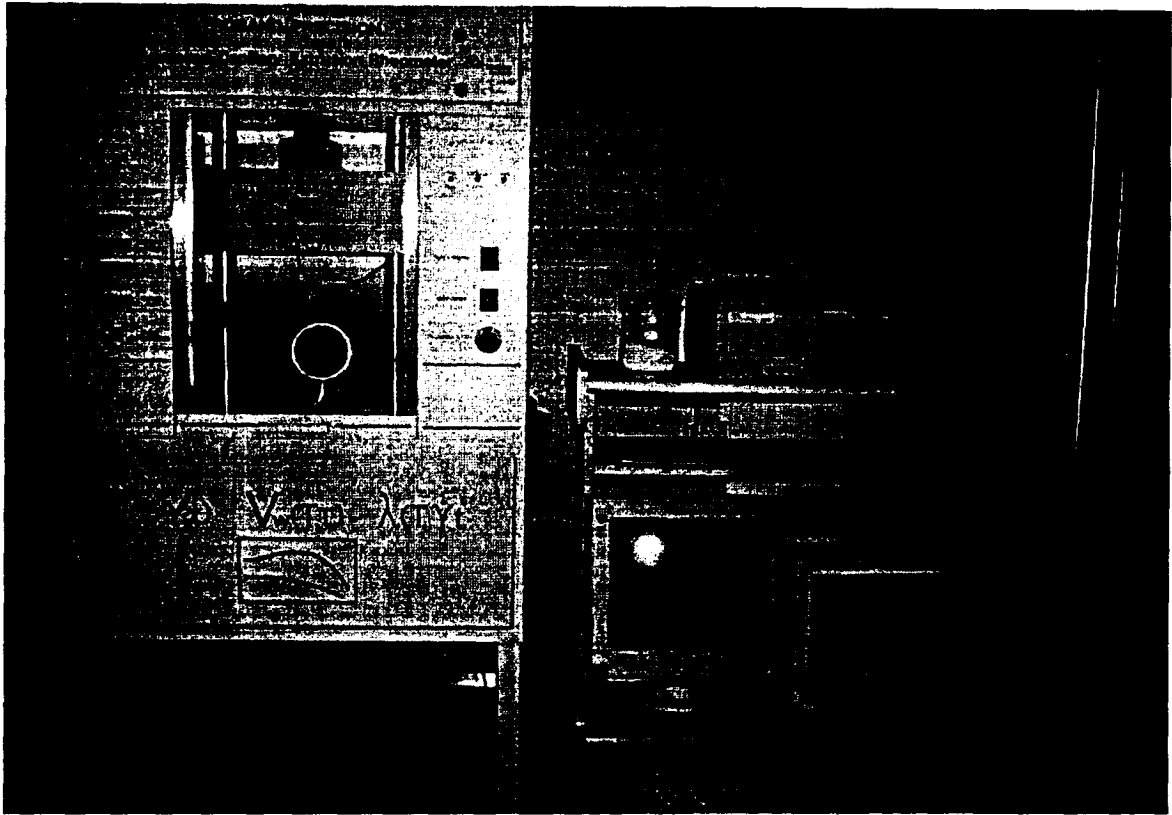


圖3-4 Rosand Precision Advanced Capillary Extrusion Rheometer 之毛細管流變儀。

3.6 熱歷史處理

經前節所製備各吹瓶試樣，經初步阻隔性質測試，選擇最佳阻隔汽油效果的摻合瓶系列，進一步經不同熱歷史處理以期製備得阻隔效果更佳之摻合阻隔瓶。本計畫中選擇熱處理之退火溫度為 60、80、100、105、110、115、120、125℃。退火時間為 60、120、240、480、960min。而經不同退火溫度與時間作用後，利用動態機械測試、衝擊性質測試、熱學性質分析、液體層析分析及阻隔性測試等，進一步研發出最佳阻隔汽油滲透之摻合瓶。

3.7 結晶性質分析

所有樣品的熔點及結晶度，皆經由 DuPont 2010 型之微差掃描熱分析儀 (differential scanning calorimeter, DSC) 檢測。並且要求在檢測範圍之內，基準線 (baseline) 必須調整到其波動範圍小於 0.04mw，其目的為使熔融熱的最大偏差將在 ± 3 J/g 之內，對結晶度而言大約只有 1% 之誤差。儀器以純銦 (Indium) 之熔融熱 28.4 J/g 校正，所有熱分析實驗均在氮氣流量 25ml/min 下進行。升溫速率 (heating rate) 為 10°C/min，加熱範圍自 0°C 至 300°C，PE 結晶度計算是由 30°C 至 160°C 之曲線積分面積得到熔融熱，比上完美 PE 結晶的熔融熱 293 J/g[126] 而得。MPA 結晶度計算是由 175°C 至 250°C 之曲線積分面積得到熔融熱，比上完美 Nylon 6 的結晶的熔融熱 190 J/g [127] 而得。

3.8 滲透性測試

吹瓶成型瓶子之阻隔性是藉由測量瓶中所裝汽油的重量損失來評估。首先吹瓶成型瓶先裝380g(500ml)的汽油稱重，再將此瓶分別放置於25°C及40°C下，14天後測此瓶汽油的重量損失，再計算其平均滲透速率和穩態滲透速率。除純的PE及PE/MPA摻合物以吹瓶成型測其阻隔性外，另一方面，因為純的PA和MPA很難以吹瓶成型法加工是眾所周知的，PA和MPA基本阻隔性的測定，故將之熱壓成型(hot-pressed)之薄片後置於玻璃皿上密封以測試其對汽油滲漏之相對阻抗性。將PA和MPA塑膠粒分別熱壓成約2釐米厚薄片，然後剪成直徑14公分的圓形，再將此圓形薄片蓋於容量為0.5升的玻璃測試瓶上。瓶內裝有250克汽油，側邊以矽利康(silicon)和鐵氟龍(teflon)紙密封。裝了汽油的測試瓶分別放置於25°C及40°C之空氣循環式烘箱經14天後測其汽油的重量損失，進而求其平均滲透速率和穩態滲透速率。

平均滲透速率=14天之汽油重量損失/14天

穩態滲透速率=數天後汽油穩態滲漏速率

阻隔瓶改善倍率(Barrier Improvement)

= PE瓶滲透速率 / 各樣品瓶之滲透速率

阻隔熱壓片改善倍率(Barrier Improvement)

= PE熱壓片滲透速率 / 各熱壓片之滲透速率

3.9 形態觀察

為研究MPA在PE matrix 中之層狀結構型態，吹瓶前之塑胚及吹瓶樣品瓶身，在液態氮中折斷後樣品，以甲酸蝕刻(etched)。經甲酸蝕刻後樣品斷面先以蒸鍍器鍍金後，再以JEOL JSM-5200型掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)觀測斷面。

3.10 耐衝擊性質測定

衝擊樣品依據 ASTM D3029，在 25°C 下進行衝擊測試。其耐衝擊儀器為瀚日公司(Hung-Sun Corp.)所製，Type 208 型之儀器(如圖 3-5)，為一組荷重感測器(transducer)，連結於落錘的撞頭(striker)上，衝擊試片時，將瞬間的負荷經由轉換器(converter)傳遞至示波器，再連結微電的記錄器，記錄全部動態性能。所有的 MPA 壓片樣品及 PE/MPA 吹瓶樣品退火前後均裁製成 5× 5cm 的正方形，其厚度約為 2 釐米。



圖3-5 落垂式耐衝擊試驗機及其相關設備。

第四章 結果與討論

4-1 紅外線光譜分析

從 PA 及 CP 本身之紅外線光譜上(見圖 4-1 及 4-2)可得知: PA 上的醃胺基(amide groups)及 CP 上的次甲基(methylene group)和羧基(carboxyl group), 其特性吸收峰分別為 $[d(N-H)=1640 \text{ 至 } 1550\text{cm}^{-1}]$, $[d(CH_2)_{n>4}=720\text{cm}^{-1}]$, $[d(C=O)=1790\text{cm}^{-1}]$ 。而由各 MPA 於甲酸溶液中溶解相部份及不溶解相部份之紅外光圖譜上(見圖 4-3 至 4-5)可看出, 羧基在 1790cm^{-1} 的特性吸收峰已明顯降低, 這表示 CP 中所含的羧基量已減少, 而減少的羧基可能是在反應性擠壓過程中產生反應而作用掉。此外, 由 MPA 於甲酸溶液中溶解相的紅外線光譜中(見圖 4-3(b) 至 4-5 之(b)), 可看到在 1790cm^{-1} 左右存在 CP 的羧基特性吸收 $[d(C=O)]$ 。同時, 在不溶解相部份(見圖 4-3(c) 至 4-5 之(c)), 在約 1550cm^{-1} 附近出現 PA 的特性吸收 $[d(N-H)]$ 。而根據 Serpe 等人[134]的解釋, MPA 於甲酸溶液中溶解相部份之組成可能為純的 PA 或短的 CP 鏈接枝到長的 PA 主鏈上, 因為 CP 在甲酸溶液中是不溶解性的。而不溶解相部份的組成可能是純的 CP 或短的 PA 鏈接枝到長的 CP 主鏈上, 因為 PA 在甲酸溶液中是可溶解性的。

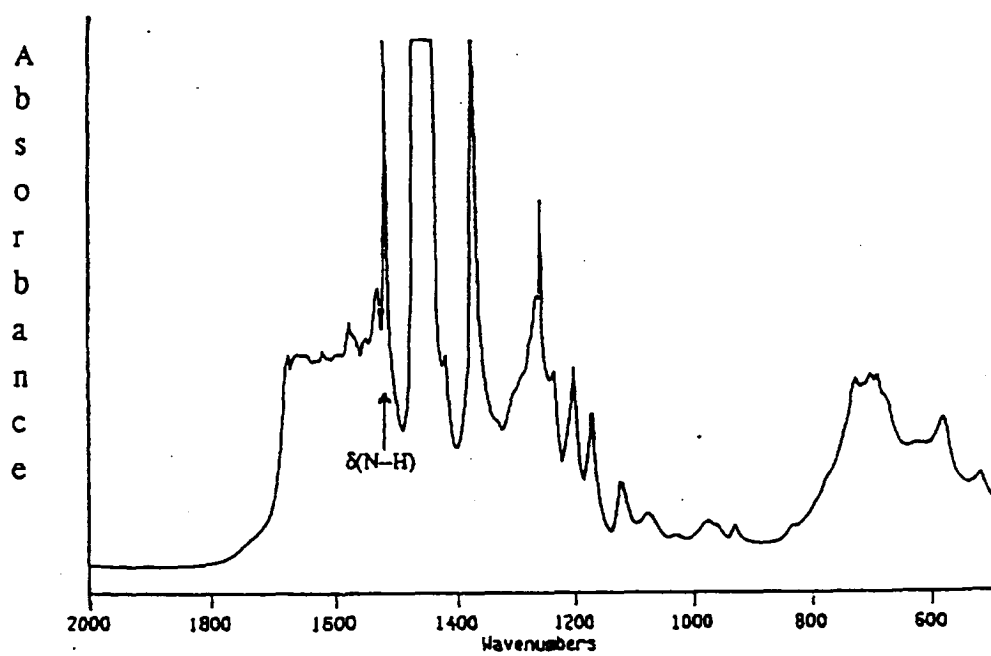


圖 4-1 PA 之紅外線光譜圖。

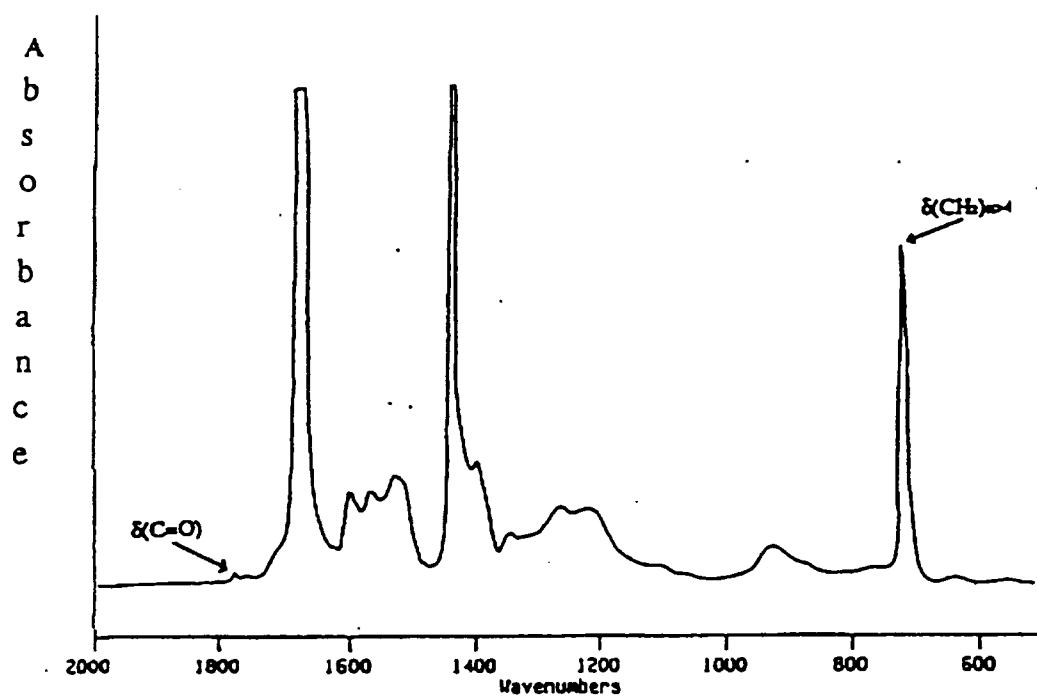


圖 4-2 CP 之紅外線光譜圖。

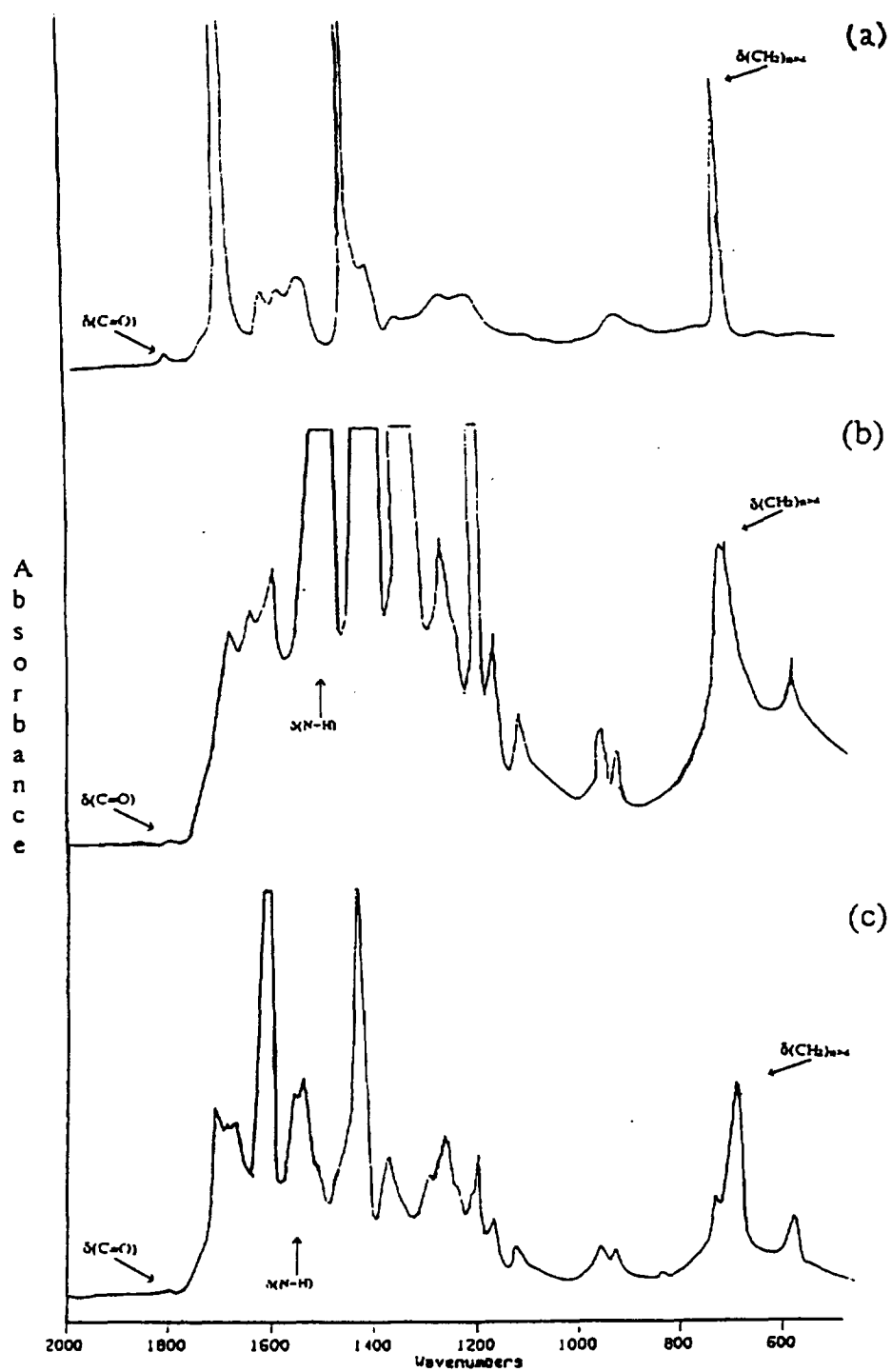


圖 4-3 (a)CP、MPA₁₀ 於甲酸溶液中(b)溶解相部份(c)不溶相部份之紅外線光譜圖。

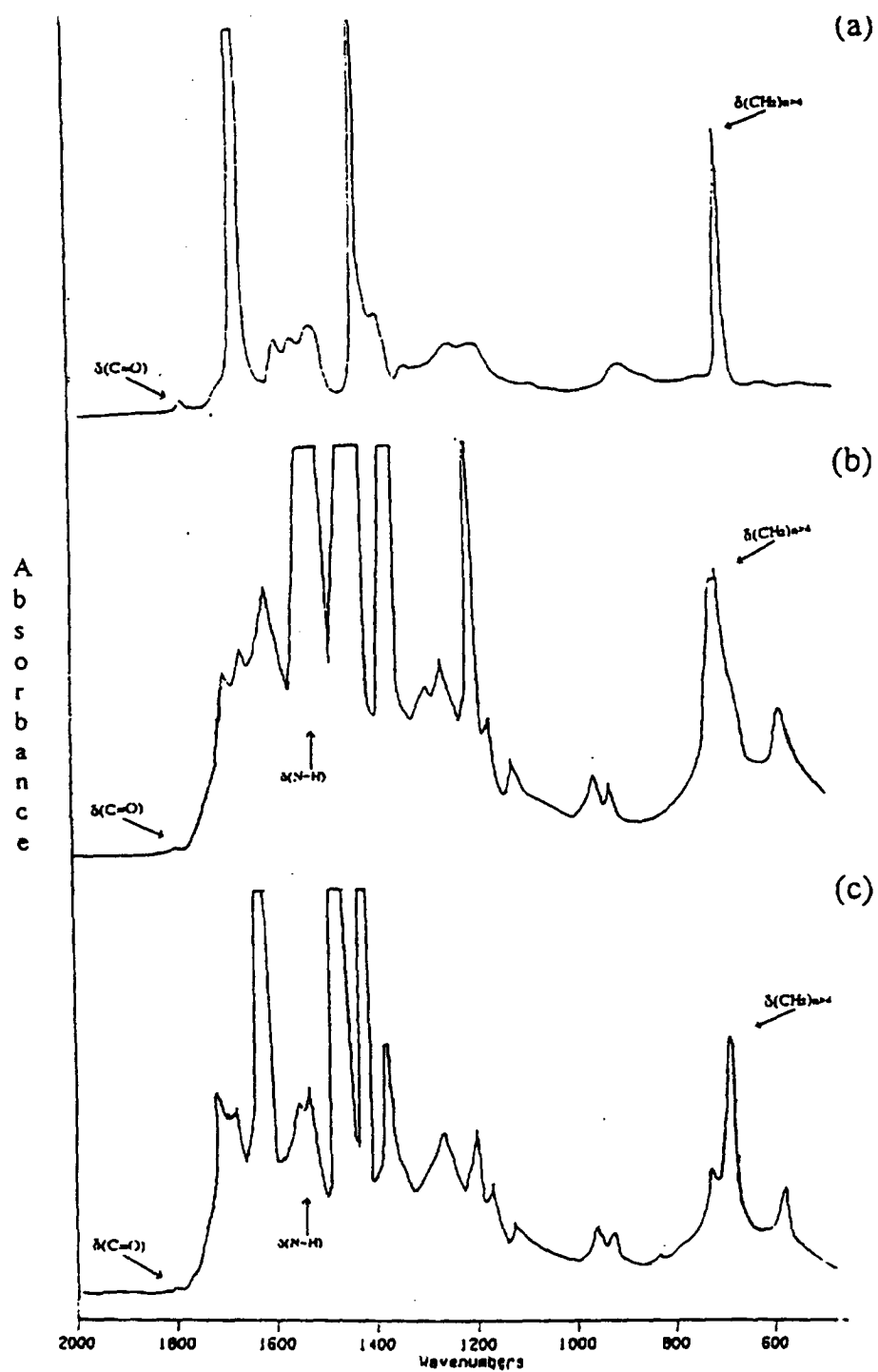


圖 4-4 (a)CP、MPA₂₀ 於甲酸溶液中(b)溶解相部份(c)不溶相部份之紅外線光譜圖。

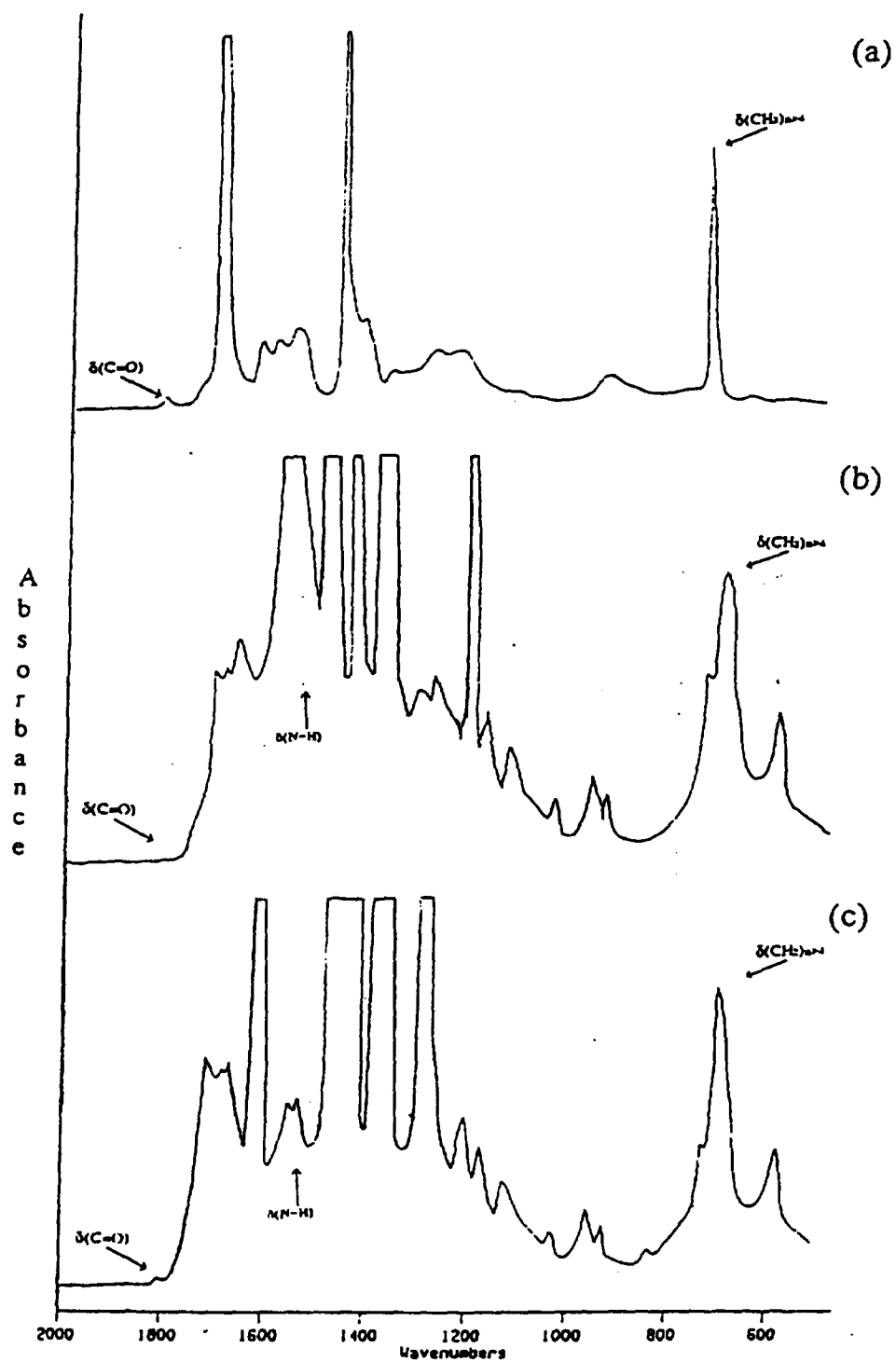


圖 4-5 (a)CP、MPA₃₀ 於甲酸溶液中(b)溶解相部份(c)不溶相部份之紅外線光譜圖。

4.2 MPA 的接枝效率測定

表 4-1 所示為所有 MPA 樣品的標準化接枝效率(NGE)及在甲酸中之不溶相分率，其數值均隨著 CP 添加量的增加而增加。由於在甲酸溶液中 PA 是可溶解性的，而 CP 是不溶解性的。所以 MPA 於甲酸溶液中溶解相部份之組成可能為純的 PA 或短的 CP 鏈接枝到長的 PA 主鏈上，而不溶相部份的組成可能是純的 CP 或短的 PA 鏈接枝到長的 CP 主鏈上。基於此假設，可以合理的推論，經由這些 CP 所含的羧基(carboxyl group)與 PA 所含的末端胺基(terminal amine)及醯胺基(amide group)反應，所形成的 CP/PA 共聚物會隨著 CP 添加量的增加而增加。因此，使得所有 MPA 樣品的 NGE，均隨著 CP 添加量的增加而增加。而根據此結果，隨著 CP 添加量的增加，其反應後所剩餘的純的 CP 主鏈或所產生的短的 PA 鏈接枝到長的 CP 主鏈上的量也會隨之增加，因此其不溶解相的分率也隨之增加。

MPA 所有的樣品之 NGE 值皆很接近於 1，這表示可能經由這些 CP 所含的羧基(carboxyl group)與 PA 所含的末端胺基(terminal amine)及醯胺基(amide group)反應，進而在 PA 分子中形成的 CP/PA 共聚物之反應性很高。相對地，在製備 MPA 的反應性擠出過程中，大部份的 CP 鏈可能是與長的 PA 主鏈接枝，因而在“溶劑萃取”時，可溶於甲酸溶液中。

表 4-1 MPA 的溶解相與不溶相分率，標準化羧基含量(NCC)及標準化接枝效率(NGE)。

	MPA ₁₀	MPA ₂₀	MPA ₃₀
溶解相的 NCC	7.25×10^{-4}	6.38×10^{-4}	4.26×10^{-4}
溶解相分率(wt%)	98.5	94.9	56.2
不溶相的 NCC	8.13×10^{-4}	6.85×10^{-4}	4.69×10^{-4}
不溶相分率(wt%)	1.5	5.1	43.8
MPA 的 NCC	7.26×10^{-4}	6.40×10^{-4}	4.45×10^{-4}
純 CP 的 NCC	8.35×10^{-3}	8.35×10^{-3}	8.35×10^{-3}
NGE	0.913	0.923	0.947

4.3 流變性測定

表 4-2 綜列各樣品的熔融指數(MI)、熔融剪切黏度(η)和剪切黏度比(VR)。如所預期的，CP 及 MPA 的 η 均隨著 MI 的降低而增加隨著 CP 添加量的增加。圖 4-6 綜結 PE、PA 及 MPA 在 230°C 吹漲溫度各剪切速率下之熔融剪切黏度。由圖中可發現 MPA 之熔融剪切黏度均較 PA 為高，且隨其內 CP 含量之增加而明顯增加，但卻仍遠低於 PE 之熔融剪切黏度。如前所述，隨 CP 含量增加，在反應擠壓過程中 PA 內之 amine 官能基與 CP 內之 carboxylic acid group 產生反應機率便隨之增加；進而可能形成交鏈之 CP/PA 共聚物複雜結構。因此隨 MPA 內 CP 含量之增加，此種交鏈之 CP/PA 共聚物可能進一步使得 MPA 之熔融剪切黏度隨之明顯增加。另一方面，上述所有樣品之熔融剪切黏度均隨剪切速率增加而減小；而其中又以 PE 下降得快些。這個結果造成 MPA 對 PE 之熔融剪切黏度比(viscosity ratio)隨剪切速率增加而增加(見圖 4-7)。

表 4-2 PE、PA、CP 和 MPA 之流變性質。

樣 品	PE	PA	CP	MPA ₁₀	MPA ₂₀	MPA ₃₀
熔融指數(g/10min)	0.36	2.4	9.2	2.4	1.7	1.5
剪切黏度*(Pa. s)	2437	751	529	975	1808	1937
黏度比 VR	1.0	0.308	0.217	0.400	0.742	0.795

*熔融剪切黏度

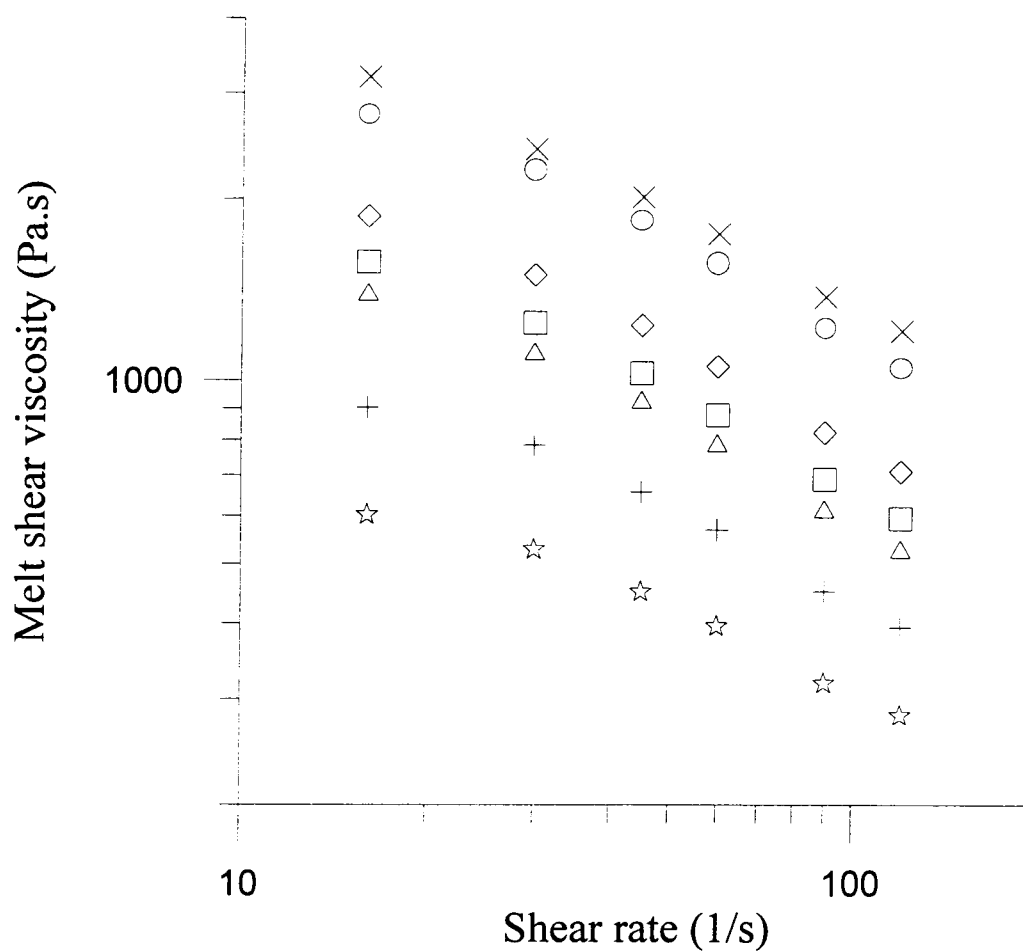


圖 4-6 PE(×), PA(+), MPA₁₀(○), MPA₁₅(◇), MPA₂₀(□) 及 MPA₄₀(△)在 230°C 及各剪切速率下之熔融剪切黏度。

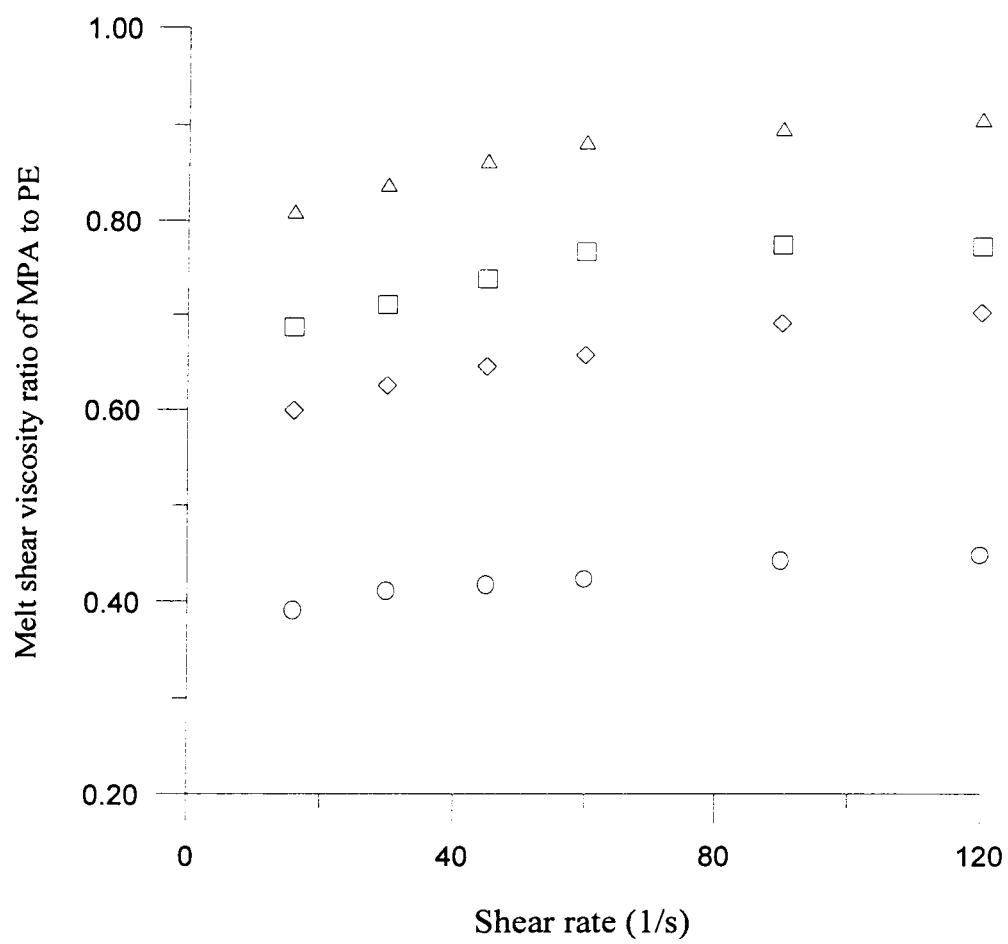


圖 4-7 MPA₁₀(○), MPA₁₅(◇), MPA₂₀(□)及 MPA₄₀(△)在 230 °C 及各剪切速率下對 PE 之熔融剪切黏度比。

4.4 結晶性質測試

表 4-3 綜列所有 PE、PA、CP 及 MPA 之結晶度。如所預期的，PE 比 PA 具有較高的結晶度，且 PE 及 PA 又比 CP 具有較高的結晶度。另一方面，MPA 之結晶度隨著 CP 添加量的增加而降低。典型 MPA 樣品系列之 DSC 熱分析圖(thermograms)顯示於圖 4-8 中。這種現象可能是因為隨著低結晶度的 CP 添加量的增加後，會使得 MPA 中之 PA 含量相對地減少，而使得其結晶度下降。另外，在製備 MPA 的反應性擠出過程中，所形成的 CP/PA 共聚物也會在 PA 的結晶過程中分散於 PA 基材中，因此也可能造成 MPA 之結晶度下降。另一方面，不同退火溫度之 PE₉₀/MPA₁₅ 吹瓶樣品的 DSC 熱分析圖顯示於圖 4-9 中。可以看出，在相同的退火時間 8 小時下，隨著退火溫度的升高其吸熱峰的高度有明顯的增加且吸熱峰的也愈來愈寬，而結晶度隨著退火溫度的升高有增加的趨勢(見表 4-4)。

表 4-3 PE、PA、CP 及之結晶度及熔點。

樣品	PE	PA	CP	MPA ₁₀	MPA ₁₅	MPA ₂₀	MPA ₄₀
結晶度 (%)	71	41	17	31	29	26	24
熔點 (°C)	136.4	223	95.0	221.8	220.5	220.3	219.7

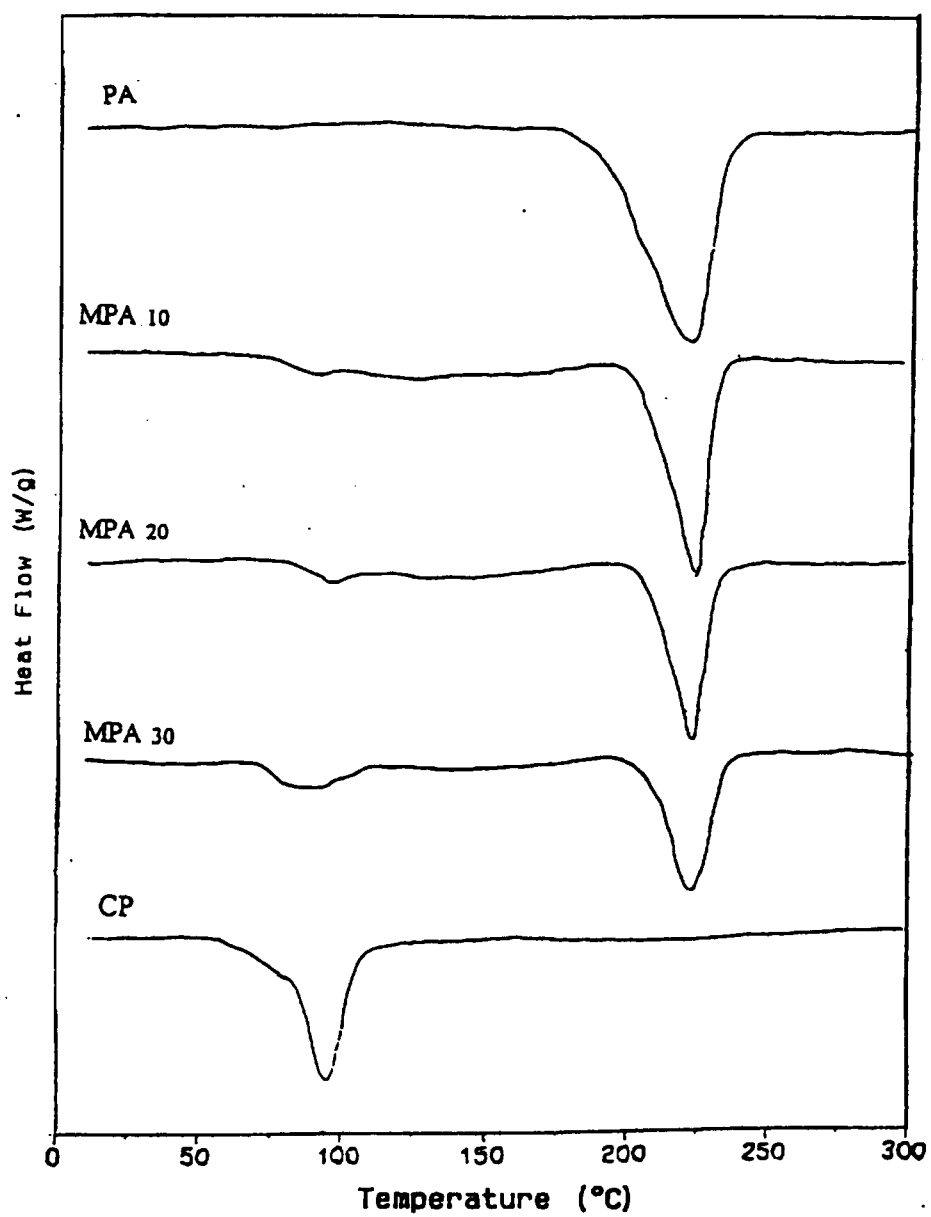


圖 4-8 不同 CP 含量之 MPA 樣品的 DSC 熱分析圖。

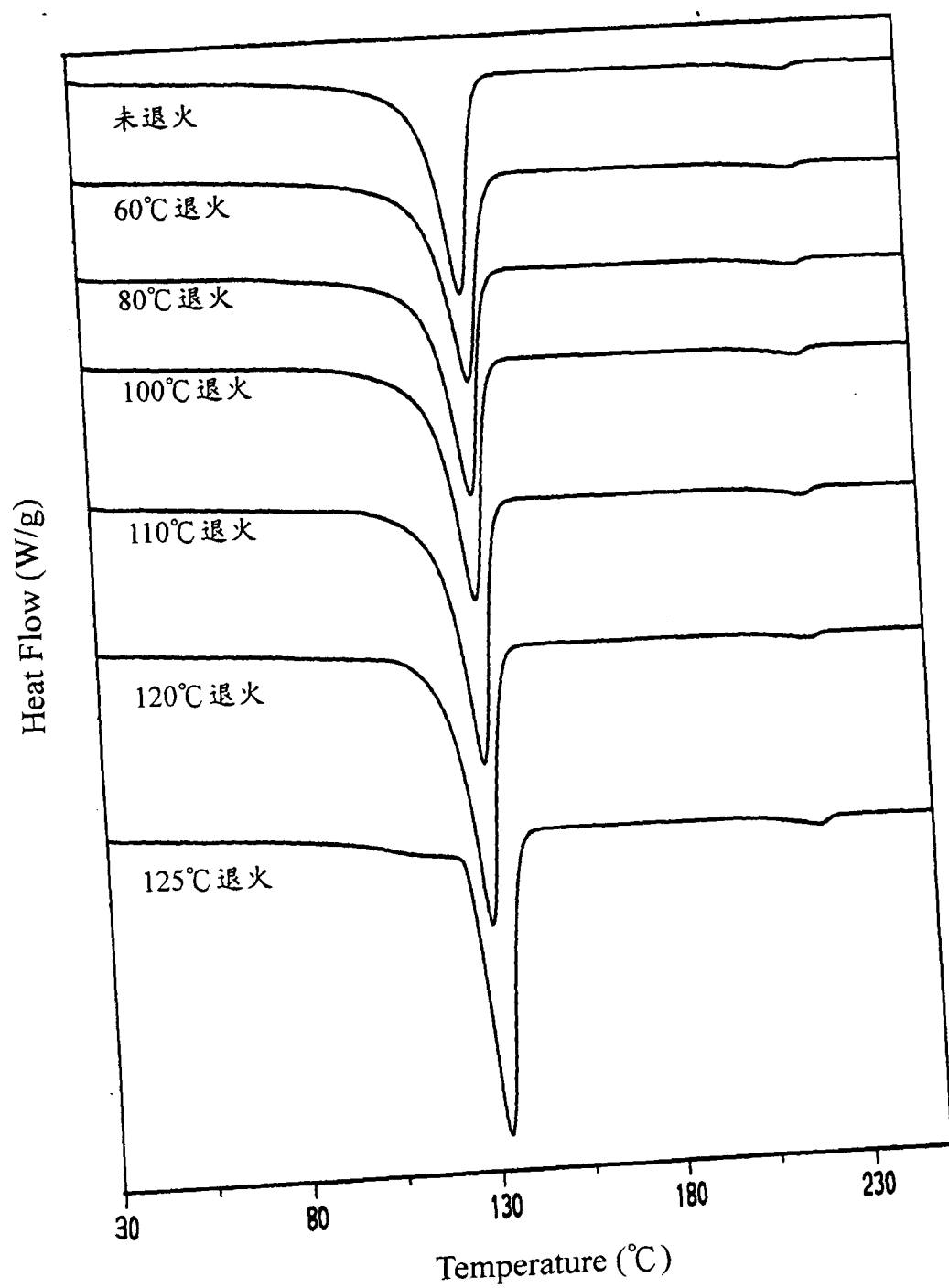


圖 4-9 在相同的退火時間 8 小時下，不同退火溫度之 PE₉₀/MPA₁₅ 吹瓶樣品的 DSC 熱分析圖。

表 4-4 在相同退火時間 8 小時下，不同退火溫度之 PE₉₀/MPA₁₅ 吹瓶樣品的結晶度。

退火溫度	未退火	60℃	80℃	100℃	110℃	120℃	125℃
結晶度 (%)	64.3	67.4	68.2	68.4	71.8	74.4	75.1

4-5 阻隔性測試

圖 4-10 及圖 4-11 綜結各組成 PE/MPA 摻合瓶在 25°C 及 40°C 下之汽油平均滲漏速率，而各 PE/MPA 摻合瓶汽油在 40°C 時的滲漏速率要比 25°C 時的滲漏速率為快。而且所製備之 PE/MPA 摻合瓶之汽油滲透速率亦隨其內 MPA 所含 CP 含量增加至 15% 為最佳(見圖 4-10)。另外，汽油在阻隔瓶中的滲漏隨著摻合瓶中 MPA₁₅ 的含量增加而有減少的趨勢(見圖 4-11)，然而當其含量超過 10% 後其下降的趨勢變得不明顯且有上升的象現。可能由於當 MPA₁₅ 含量太多時，其加工溫度不足以使得 MPA₁₅ 能夠均勻的分佈在 PE 的基層中而造成阻隔效果的下降。另一方面，退火作用將使得摻合瓶的結晶度提高，進而加強對汽油的阻隔效果。經過退火後之摻合瓶其阻隔效果明顯的比未經退火處理之摻合瓶的阻隔效果好(見圖 4-12)。例如，PE 製備之阻隔瓶的穩態滲透速率在 25°C 下為 0.597g/day，PE₉₀/MPA₁₅ 製備之摻合瓶的穩態滲透速率在 25°C 下為 0.313g/day(未退火處理)。另外，PE 製備之阻隔瓶穩態滲透率在 40°C 下為 2.048g/day，而經 100°C、480min 退火處理過之 PE₉₀/MPA₁₅ 摻合瓶的穩定滲透速率為 0.059g/day。換句話說，未經退火處理過之 PE₉₀/MPA₁₅ 製備摻合瓶的阻隔改善倍率在 25°C 下為 PE 製備之阻隔瓶的 19 倍。相對地，經退火處理的 PE₉₀/MPA₁₅ 摻合瓶的阻隔改善倍率在 40°C 下為 PE 製備之阻隔瓶的 35 倍。更進一步的說明，PE 製備阻隔瓶在不到 7 個月的時間內在 40°C 下將完全滲漏損失掉，而經退火處理之 PE₉₀/MPA₁₅ 摻合瓶要在 40°C 下完全滲漏損失須 17 年的時間。

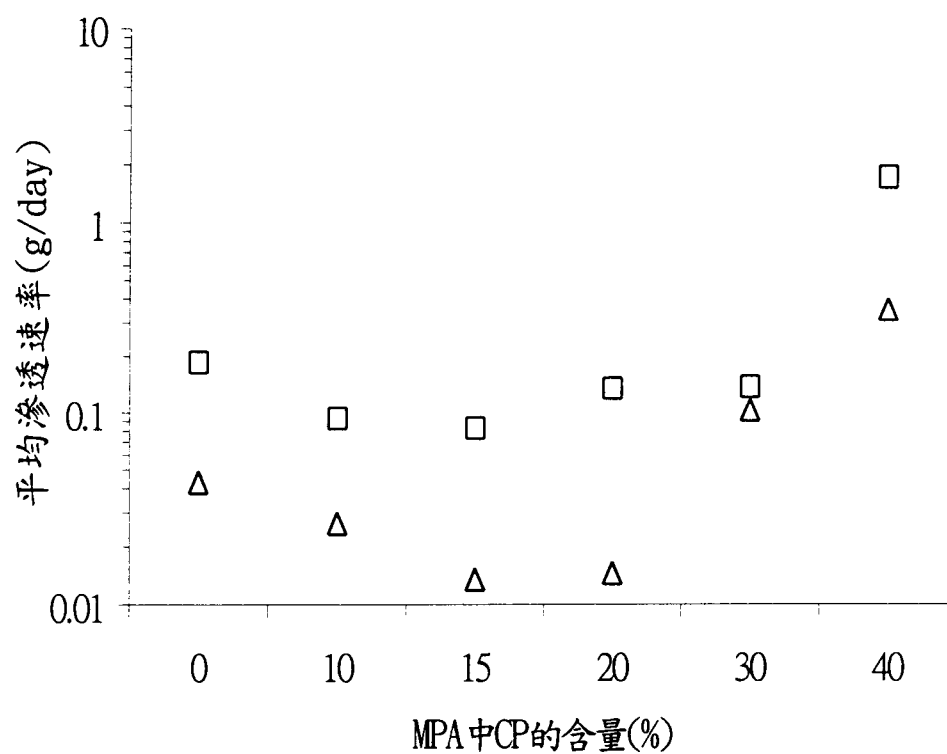


圖 4-10 PE/MPA 摻合瓶中 MPA 內不同 CP 含量在 25°C (△) 及 40°C (□) 下汽油平均滲透速率。

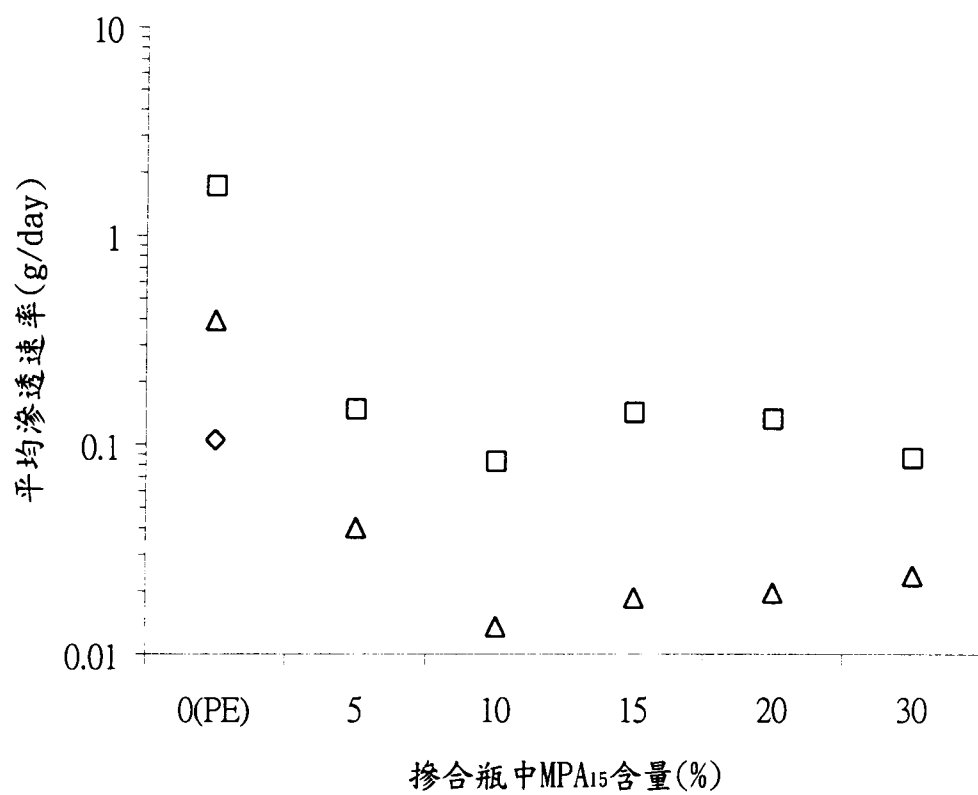


圖 4-11 不同 MPA₁₅ 含量之 PE/MPA₁₅ 在 25°C (△) 及 40°C (□) 下汽油平均滲透速率。

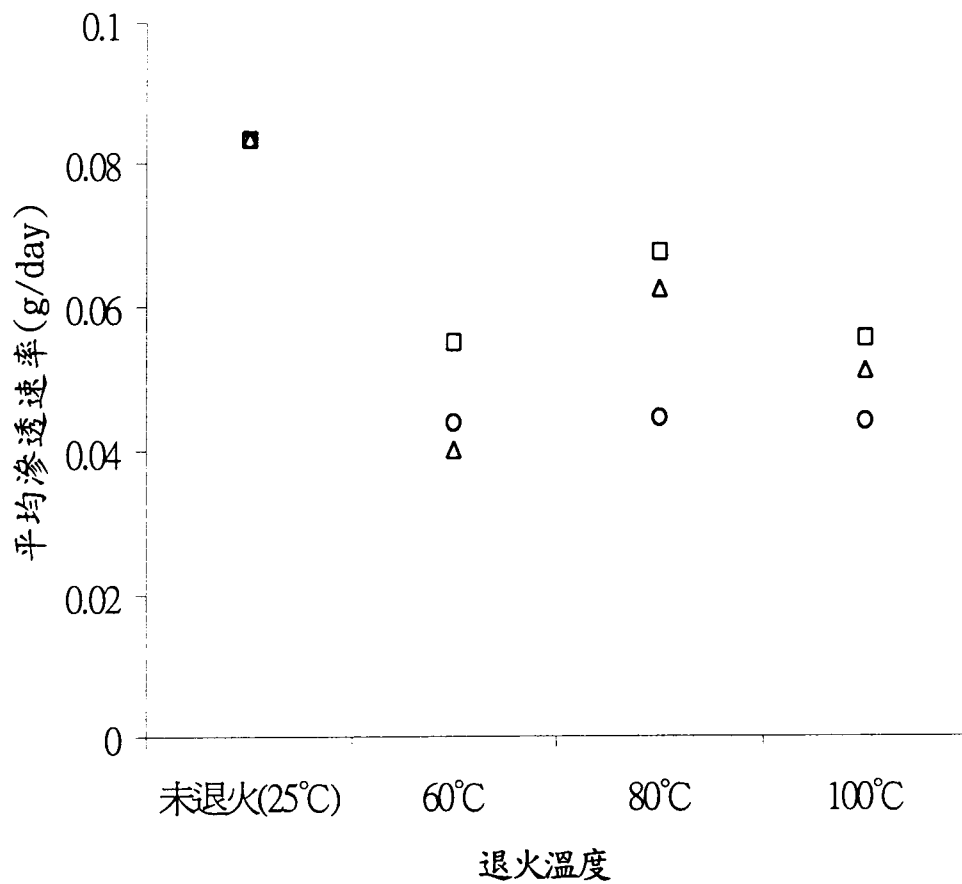


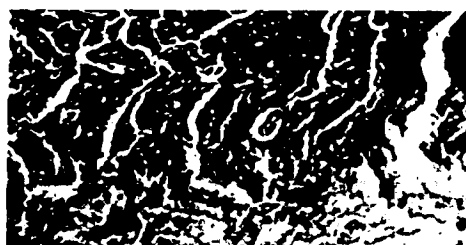
圖 4-12 不同退火時間與溫度之 PE_{90}/MPA_{15} 摻合瓶, 在 40°C 下之汽油平均滲透速率。未退火(■), 退火 1 小時(□), 退火 4 小時(△), 退火 8 小時(○)。

4.6 PE/MPA 塑胚及吹瓶樣品斷面形態

所有 PE/MPA 吹瓶樣品及塑胚之斷面形態綜結於圖 4-13 至圖 4-15。圖 4-13 顯示了在吹漲前之 PE_{90}/MPA_{15} 塑胚樣品均未能發現有明顯之 MPA 積層結構。而相似之斷面形態亦在其它 PE_{90}/MPA_{10} ， PE_{90}/MPA_{20} 及 PE_{90}/MPA_{40} 塑胚樣品中發現。在 PE_{90}/MPA_{15} 吹瓶樣品中可以發現較清楚之 MPA 積層結構(見圖 4-14)。事實上，隨加工時之螺桿轉速增加，在 PE_{90}/MPA_{15} 摻合瓶之 MPA 積層結構均顯得較多層且明顯，然而當螺桿轉速增至較高如 800rpm 時，雖然 MPA 積層結構仍明顯但其 MPA 積層結構已沒在 400 或 600rpm 下製備之 MPA 積層結構連續，反而呈現較為破碎且斷斷續續之 MPA 積層結構(見圖 4-14d)。而相似之斷面形態亦在其它 PE/MPA 吹瓶樣品中發現。推測可能是當在較高螺桿轉速下製備 PE/MPA 吹瓶樣品過程中，易將 MPA 攪拌得太小以致在吹漲時積層結構雖多層但卻易被 PE 基材拉斷而形成斷斷續續破碎之 MPA 積層結構。當 PE/MPA_{15} 是在較低螺桿轉速(200rpm)下製備時，其斷面上之 MPA 積層結構層數即明顯減少(見圖 4-14a)。而隨螺桿轉速增快至約 400 至 600rpm 後，MPA 在螺桿內被攪拌分散得大小及數量較為適當，因此在吹漲時亦可被 PE 拉成較連續之 MPA 積層結構(見圖 4-14b 及 c)。

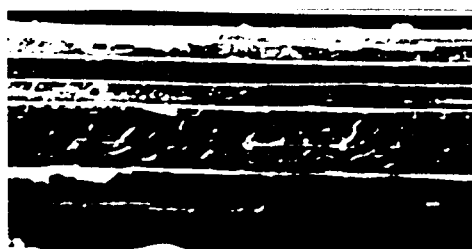
而另一方面，在相同螺桿轉速 400rpm 下，於 230℃ 下吹漲之 PE_{90}/MPA_{15} 樣品又較在 195、215 及 250℃ 下吹漲之樣品具較清楚連續之積層結構(見圖 4-15)。當模頭溫度降為 195℃ 時可能部份之 MPA 黏度已太高，進而造成“太硬”不易被 PE 在吹漲時拉成連續且明顯之 MPA 積層結構(見圖 4-15a)。如模頭溫度升至 250℃ 吹瓶時其 MPA 黏度已太低，進而造成“太軟”可能因此造成在吹漲時其 MPA 易被 PE 拉斷而呈不連續之積層結構(見圖 4-15d)。所以當模頭溫度為 230℃ 時較洽當，因為

在此溫度條件下 MPA 不會太”硬”以至沒法被 PE 拉動，亦不會”太軟”，流動太快以至在吹漲中易被 PE 拉斷。因此模頭溫度在 230℃下吹漲之 PE₉₀/MPA₁₅ 樣品具較明顯且連續之 MPA 積層結構;進而造成在固定螺桿轉速下，模頭溫度為 230℃下吹瓶之 PE₉₀/MPA₁₅ 樣品均較在模頭溫度偏離此區間之吹瓶樣品具較佳之汽油滲透阻隔性質。



500 μ m

圖 4-13 PE₉₀/MPA₁₅ 於模頭溫度 230°C 螺桿轉速 400rpm 時塑胚樣品之斷面 SEM 圖。



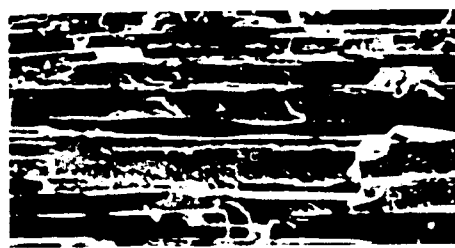
(a)



(b)



(c)



(d) $500 \mu\text{m}$

圖 4-14 $\text{PE}_{90}/\text{MPA}_{15}$ 於模頭溫度 230°C 時不同螺桿轉速之吹瓶樣品斷面 SEM 圖，其中 (a)200 rpm，(b)400 rpm，(c)600 rpm and (d)800 rpm。



(a)



(b)



(c)




(d) 
500 μm

圖 4-15 $\text{PE}_{90}/\text{MPA}_{15}$ 於螺桿轉速 400rpm 時不同模頭溫度之吹瓶樣品斷面 SEM 圖，其中(a)195°C，(b)215°C，(c)230°C and (d)250°C。

4.7 衝擊性能

圖 4-16 綜合 PE_{90}/MPA_{10} 、 PE_{90}/MPA_{15} 、 PE_{90}/MPA_{20} 及 PE_{90}/MPA_{40} 在各固定模頭溫度但不同螺桿轉速下吹瓶樣品之總衝擊能量(Et)。從這些圖中可看出這些在各模頭溫度下吹瓶之 PE/MPA 樣品其 Et 均隨螺桿轉速增加至 30Hz 時而明顯增加。但當螺桿轉速增加至 40Hz 時，這些在各模頭溫度下吹瓶之 PE/MPA 樣品其 Et 值卻明顯較在 30 及 20Hz 下製備之樣品低。另一方面，圖 4-17 綜合 PE_{90}/MPA_{10} 、 PE_{90}/MPA_{15} 、 PE_{90}/MPA_{20} 及 PE_{90}/MPA_{40} 在各固定螺桿轉速但不同模頭溫度下吹瓶樣品之總衝擊能量(Et)。雖然沒如上述螺桿轉速對 PE/MPA 吹瓶樣品 Et 值影響效應大，但仍可看出這些在各固定螺桿轉速下製備之 PE/MPA 吹瓶樣品其 Et 值均隨模頭溫度增加至 230°C 時而略為增加。但當模頭溫度增加至 250°C 時，這些在各固定螺桿轉速下製備之 PE/MPA 吹瓶樣品其 Et 值卻略較在 230°C 下製備之樣品為低。

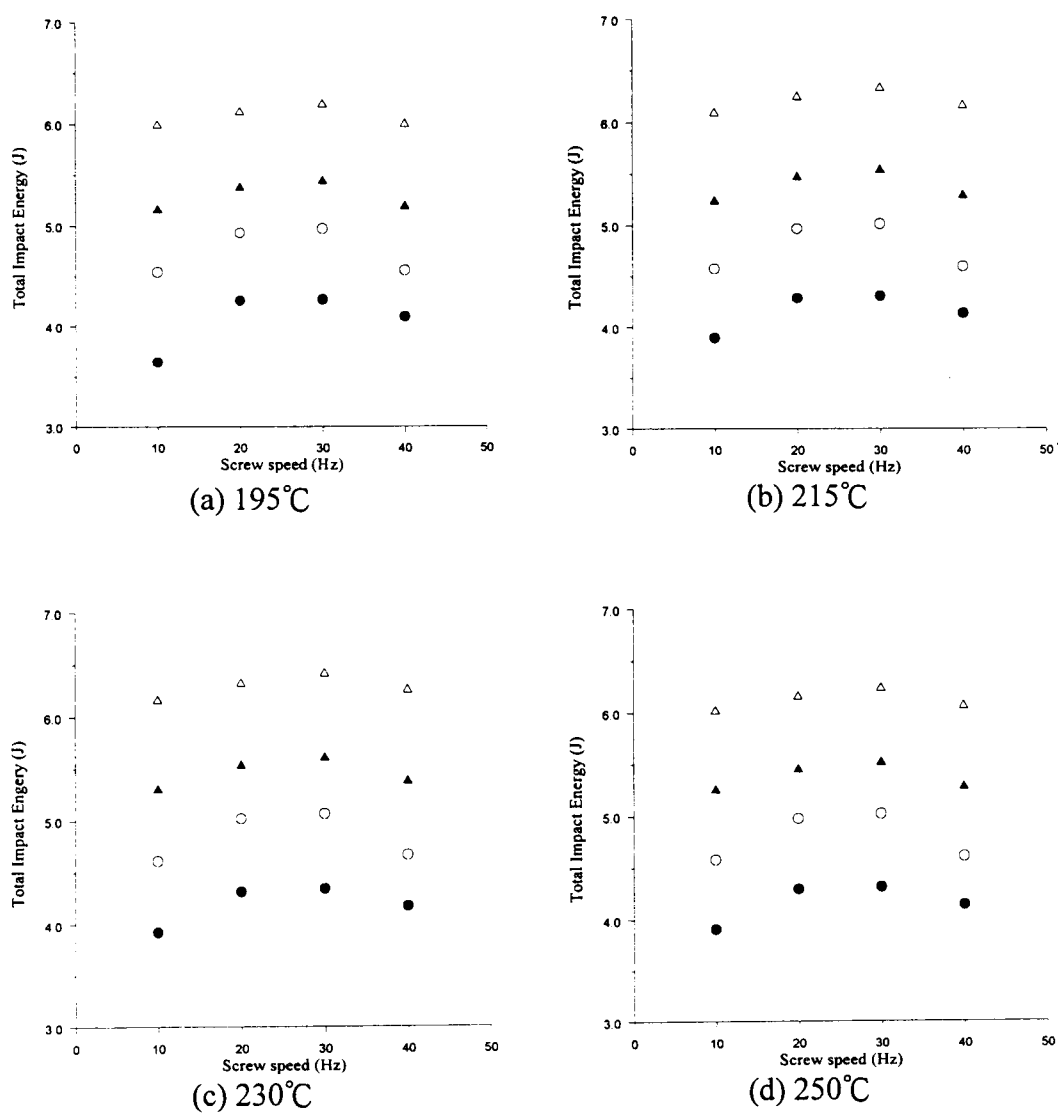


圖 4-16 不同模頭溫度下，螺桿轉速對 PE/MPA₁₀(●)、PE/MPA₁₅(○)、PE/MPA₂₀(▲)、PE/MPA₄₀(△) 總衝擊能量(Et)的影響。

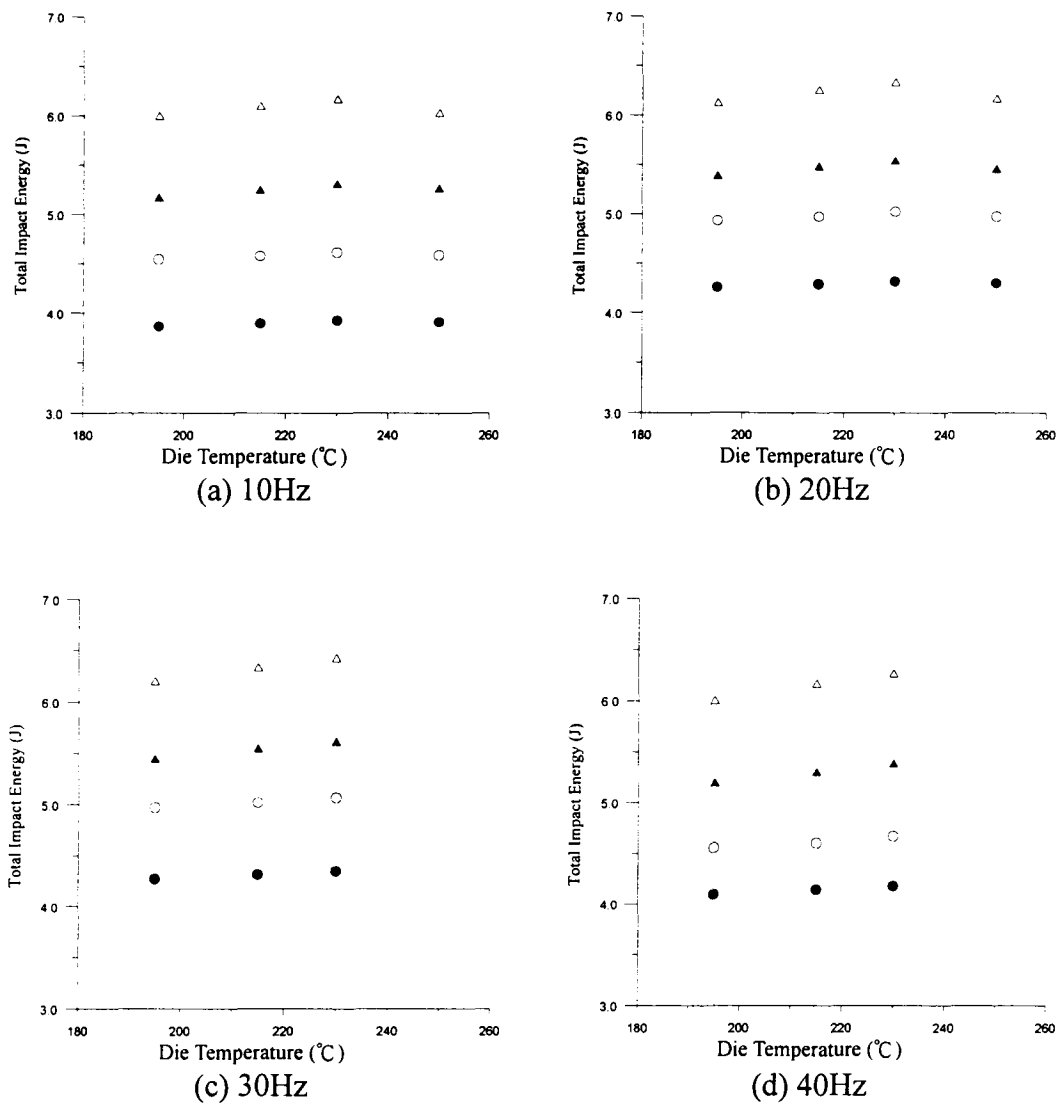


圖 4-17 不同螺桿轉速下，模頭溫度對 PE/MPA₁₀(●) 、PE/MPA₁₅(○) 、PE/MPA₂₀(▲) 、 PE/MPA₄₀(△)總衝擊能量(Et)的影響。

第五章 結論

由實驗得知，以短的 CP 鏈接技到長的 PA 主鏈上及具有高的 MPA 標準化接枝效率，對於要製備有較明顯的積層結構及具較佳阻隔性的 PE/MPA 摻合物是必需的。

另外，MPA 之熔融剪切黏度均較 PA 為高，且隨其內 CP 含量之增加而明顯增加，但卻仍遠低於 PE 之熔融剪切黏度。此種現象可能是由於隨 MPA 內 CP 含量之增加，反應擠壓過程中形成交鏈且巨大之 CP/PA 共聚物可能進一步使得 MPA 之熔融剪切黏度隨之增加。

而適當的螺桿轉速才能較適切的混練 PE 及 MPA 進而使其塑胚在吹漲過程中形成較明顯且連續之 MPA 積層結構進而導致較佳之汽油滲漏阻隔性及衝擊性能。過高或過低之螺桿轉速卻會過度或不足分散 MPA，導致 PE/MPA 在吹漲後形成較差或較不連續之 MPA 積層結構，進而導至較差的汽油滲漏阻隔性及衝擊性能。且在較適當之模頭溫度下吹瓶才能造就較適當之剪切黏度比；使得 MPA 不會太”硬”以至沒法被 PE 拉動，亦不會”太軟”，流動太快以至在吹漲中易被 PE 拉斷。因此在 230°C 模頭溫度間吹漲之 PE/MPA 樣品具較明顯且連續之 MPA 積層結構；進而造成在固定螺桿轉速下，模頭溫度為 230°C 下吹瓶之 PE/MPA 樣品均較在模頭溫度偏離此區間之吹瓶樣品具較佳之汽油滲透阻隔性及衝擊性能。

值得注意的是退火作用將使得摻合瓶的結晶度提高，進而造成了對汽油的阻隔效果有明顯的改善，所以經過退火後之摻合瓶其阻隔效果明顯的比未經退火處理之摻合瓶的阻隔效果好。

另一方面，從實驗知道，另一方面，從實驗知道，在所有 PE/MPA 吹瓶樣品之總衝擊能量均隨其內 CP 含量之增加而明顯增加。這種隨 CP 含量之增加而明顯改善之衝擊性能可能是由於隨 CP 含量之增

加 PE 與 MPA 之間的界面接著性隨之改善所導致。

參考文獻

1. R. G. Armstrong , U.S. Patent 3373222 (1968).
2. R. G. Armstrong , U.S. Patent 3373223 (1968).
3. R. B. Mesrobian , P. E. Sellers and D. Ademaitis , U. S. Patent 3, 373, 224 (1968).
4. P. M. Subramanian , U. S. Patent 4410482 (1983).
5. P. M. Subramanian , U. S. Patent 4444817 (1984).
6. P. M. Subramanian , Polym. Eng. Sci., 25, 483 (1985).
7. P. M. Subramanian , Polym. Eng. Sci., 27, 663 (1987).
8. R. C. Diluccio , U. S. Patent 4, 416, 942 (1983).
9. J. T. Yeh, C. C. Fan-Chiang and Cho M. F., Polym. Bull. 35,371 (1995).
10. J. T. Yeh and C. C. Fan-Chiang, J. Polym. Res., 3, 211 (1996).
11. J. T. Yeh, C. C. Fan-Chiang and S. S. Yang, J. Appl. Polym. Sci., 8, 1531 (1997).
12. J. T. Yeh and C. C. Fan-Chiang, J. Appl. Polym. Sci., 66, 2517 (1997).
13. J. T. Yeh and C. C. Chao and C. H. Chen, J. Appl. Polym. Sci., accepted for publication.
14. A. K. Gupta and S. N. Purwar, J. Appl. Polym. Sci., 29, 1595 (1984).
15. 林建中, 應用高分子化學與材料, 292 (1989).
16. E. M. Wco, J. W. Bariow and D. R. Paul, Polymer, 26, 763 (1985).
17. O. Olabisi, L. M. Robeson and M. T. Shaw, Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press, New York (1979).
18. D. R. Paul and S. Newman, Polymer Blends, Academic Press, New York (1978).

19. J. A. Manson and L. H. Sperling, *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press, New York (1977).
20. B. N. Epstein , U.S. Patent 4, 174, 358.
21. E. A. Flexman, *Polym. Eng. Sci*, 19, 564 (1979).
22. S. Wu, *J. Polym. Sci*, 21, 669 (1983).
23. S. Y. Hobbs, R. C. Bopp and V. H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 380 (1983).
24. *Plastics Compounding*, Sept./ Oct. 48 (1985).
25. 汪輝雄, 聚合體物性學, 第12章, 243-257 (1980).
26. V. Stannett, *J. Membr. Sci.*, 3, 97 (1978).
27. R. M. Felder and G. S. Huvard, in *Methods of Experimental Physics*, Vol. 16, C. R. Fava, Ed., Academic Press, New York (1980).
28. J. Crank and G. S. Park, in *Diffusion in Polymers*, J. Crank and G. S. Park, Eds., at Chapter 1, Academic Press, New York (1968).
29. C. A. Kumins and T. K. Kwei, in *Diffusion in Polymers*, J. Crank and G. S. Park, Eds., at Chapter 4, Academic Press, New York (1968).
30. V. Stannett, W. J. Koros, D. R. Paul, H. K. Lonsdale and R. W. Baker, *Adv. Polym. Sci.*, 32, 69 (1977).
31. J. S. Vrentas and J. L. Duda, *J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed.*, 15, 403 (1977).
32. J. S. Vrentas and J. L. Duda, *J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed.*, 15, 417 (1977).
33. C. E. Rogers, M. Fels and N. N. Li, *Rec. Devel. Sep. Sci.*, 2, 107 (1972).
34. V. Stannett, in *Diffusion in Polymers*, J. Crank and G. S. Park, Eds., at Chapter 2, Academic Press, New York (1968).

35. A. R. Berens and H. B. Hopfenberg, *J. Membrane Sci.*, 10, 283 (1982).
36. T. Graham, *Phil. Mag.*, 32, 401 (1866).
37. C. E. Rogers, J. A. Meyer, V. Stannett and M. Szwarc, *TAPPI*, 39, 741 (1956).
38. in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 9, John Wiley, New York, pp. 794-806 (1968).
39. in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 2, John Wiley, New York, pp. 316-327 (1966).
40. S. Steingiser, S. P. Nemphos, M. Salame, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 3rd Ed., Vol. 3, M. Grayson Ed., Interscience, New York, pp. 480-502 (1978).
41. E. J. Mayor and K. Kammermeyer, *Modern Plastics*, 39, 136 (1962).
42. R. J. Ashily, in *Polymer Permeability*, J. Comyn Ed., at Chapter 7, Elsevier Applied Science, London and New York (1988).
43. J. A. Brydson, in *Plastics Materials*, Iliffe Ed., at Chapter 5, Butterworth Heinemann, London, pp. 80-83. (1966).
44. I. Auerbach, W. R. Miller, W. C. Kuryla and S. D. Gehman, *J. Polym. Sci.*, 28, 129 (1958).
45. R. M. Barrer and G. Skirrow, *J. Polym. Sci.*, 3, 549 (1948).
46. A. Aitken and R. M. Barrer, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 116 (1955).
47. A. Peterlin, *Controlled Drug Delivery*, 1, 15 (1983).
48. A. Peterlin, *Makromol. Chem., Suppl.* 3, 215 (1979).
49. A. Peterlin, *J. Makromol. Sci., Phys.*, B11 (1), 57 (1975).
50. A. S. Michaels and R. B. Parker, *J. Polym. Sci.*, XLI, 53 (1953).
51. A. S. Michaels and H. J. Bixler, *J. Polym. Sci.*, L, 393 (1961).
52. A. S. Michaels and H. J. Bixler, *J. Polym. Sci.*, L, 413 (1961).

53. L. H. Wang and R. S. Porter, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 22, 1645 (1984).
54. D. H. Weinkauff and D. R. Paul, in Barrier Polymer and Structures, William J. Koros Ed., at Chapter 3, American Chemical Society, Washington (1990).
55. M. Salamone, in Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, M. Baaker, Ed., Wiley, New York, pp. 48-53 (1986).
56. C. E. Rogers, in Engineering Design for Plastics, E. Baer, Ed., Reinhold, New York, pp. 686 (1964).
57. K. A. Boni, U.S. Patent, 4102974 (1978).
58. R. J. Preto and Z. Scheckman, U.S. Patent, 3873677 (1975).
59. P. Forster and M. Herner, Kunststoffe, 69, 146 (1979).
60. S. Lustig and J. Vicik, U.S. Patent, 4293664 (1981).
61. W. E. Walles, in Barrier Polymer and Structures, William J. Koros Ed., at Chapter 14, American Chemical Society, Washington (1990).
62. D. M. Buck, P. D. Marsh, F. A. Milcetic and K. J. Kallish, Plast. Eng., April, 33 (1986).
63. G. Tarancon, U.S. Patent, 4467075 (1984).
64. D. D. Dixon, U.S. Patent, 3862284 (1975).
65. K. J. Kallish, B. D. Bauman and K. A. Goebel, Proc. Annual Technical Conference (ANTEC) Society of Plastics Engineers (1985).
66. J. P. Hobbs, M. Anand and B. A. Campion, in Barrier Polymer and Structures, William J. Koros Ed., at Chapter 15, American Chemical Society, Washington (1990).
67. S. Willian, Chemtech August 481 (1988).
68. V. K. Mehra, U. S. Patent 4, 950, 513 (1990).

69. 台灣聚合化學品股份有限公司, 中華民國發明專利, 第53999號 (1992).
70. M. Xanthos and S. S. Dagli, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 929 (1991).
71. W. Barentsen and D. Heikens, *Polymer*, 14, 579 (1973).
72. W. Barentsen, D. Heikens and P. Piet, *Polymer*, 15, 119 (1974).
73. D. Heikens and W. Barentsen, *Polymer*, 18, 69 (1977).
74. D. Heikens, N. Hoen, W. Barentsen, P. Piet and H. Ladan, *J. Polym. Sci., Symp.*, 62, 309 (1978).
75. F. Ide and A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 963 (1974).
76. S. Endo, K. Min, J. L. White and T. Kyu, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 45 (1986).
77. M. Yoshida, J. J. Ma, K. Min, J. L. White and R. P. Quirk, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 30 (1990).
78. R. Jiang, R. P. Quirk, J. L. White and K. Min, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 1545 (1991).
79. D. K. Setua and J. L. White, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 44, 542 (1991) also *Polym. Eng. Sci.*, 31, 1742 (1991).
80. G. E. Molau, *J. Polym. Sci., Part A*, 3, 1267 (1965).
81. G. E. Molau, *J. Polym. Sci., Part A*, 3, 4235 (1965).
82. G. E. Molau, *Kolloid Z-Z Polym.*, 238, 493 (1970).
83. R. Fayt, R. Jerome and P. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 24, 25 (1986).
84. T. Pakula, M. Kryszewski, J. Grebowicz, and A. Galeski, *Polym. J.*, 6, 94 (1974).
85. S. Danesi and R. S. Porter, *Polymer*, 19, 448 (1978).
86. W. Wenig and K. Meyer, *Colloid Polym. Sci.*, 258, 1009 (1980).
87. W. J. Ho and R. Salovey, *Polym. Eng. Sci.*, 21, 839 (1981).
88. F. C. Stehling, T. Huff, C. S. Speed, and G. Weissert *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 2693 (1981).

89. W. Wenig and Th. Scholler, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 71, 113 (1985).
90. C. J. Nelson, G. N. Ageropoulos, F. C. Weissert and G. G. A. Bohm, *Angew. Makromol. Chem.*, 60/61, 49 (1977).
91. B. Liang, J. L. White, J. E. Spruiell and B. C. Goswami, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 2011 (1983).
92. C. C. Chen, E. Fontan, K. Min and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 69 (1988).
93. F. Ghiam and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 76 (1991).
94. J. M. Andreas, E. A. Hauser and W. B. Tucker, *J. Phys. Chem.*, 42, 1001 (1938).
95. Y. Suetsugu and J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 1481 (1983).
96. M. H. Han, J. L. White, N. Nakajima and R. Brzoskowski, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 43, 1060 (1990).
97. J. L. White, M. H. Han, N. Nakajima and R. Brzoskowski, *J. Rheology*, 35, 167 (1991).
98. C. C. Chen and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 923 (1993).
99. R. H. Miettinen, J. Seppala and O. T. Ikkala *Polym. Eng. Sci.*, 32, 868 (1992).
100. M. Lu, D. R. Paul and H. Keskkula, *Polym. Eng. Sci.* 34, 1, 33 (1994).
101. J. M. Machado and C. S. Lee, *Polym. Eng. Sci.* 34, 1, 59 (1994).
102. J. Duvall, V. Topolkaraev, E. Baer and C. Sellitti, *Polymer*, 35, 18, 3948 (1994).
103. 范姜建成, *高分子工業*, 33, 69 (1979).
104. J. M. Willis and B. D. Favis, *Polym. Eng. Sci.* 28, 21, 1416 (1988).
105. A. R. Padwa, *Polym. Eng. Sci.* 32(22), 1703(1992).
106. J. W. Kim and S.C. Kim, *Polym. for Adv. Techo.*, 2, 177 (1991).
107. T. Nishio et al., *J. of Polym. Eng.* 10(1-3), 123(1991).

108. R. H. Miettinen, J. Seppala and O.T. Ikkala, Polym. Eng. Sci. 32 (13), 868 (1992).
109. J. Hell, et al., Czechoslovakian 241, 863 (1987).
110. A. K. Breck, et al., European 280, 455 (1988).
111. 黃建興, 李茂松, 蘇德堂, 林斌淵, 陳憲明, 工研院化工所, 研究尼龍 6 之耐衝擊改質, 第 15 屆高分子研討會 (1992)
112. 黃建興, 林坤輝, 邱南昌, 中國技術服務社觸媒研究中心, PA6 / 彈性體/馬來酞接枝化 PE 摻合物, 第 15 屆高分子研討會 (1992)
113. 吳俊雄博士論文"PA6 /馬來酞接枝化 EPR 摻合物"中山大學材料科學研究所 (1992)
114. L. A. Utracki, M. M. Dumoulin and P. Toma, Polym. Eng. Sci. 26, 34 (1986).
115. M. R. Kamal and I.A. Jinnah, Polym. Eng. Sci. 24, 171, 337 (1984).
116. R. Bell, V. Mehra, P.M. Subramanian and Switten J. ANTEC, 780 (1990).
117. J. M. Torradas and D. Zhang, ANTEC, 1468 (1991).
118. F. Ghiam and J. L. white, Polym. Eng. Sci. 31, 276 (1991).
119. E. A. W. Hoff, P. L. Clegg, and K. Sherrard-Smith, British Plast., 31, 384 (1958).
120. S. Turner, British Plast., 37, 682 (1964).
121. S. Turner, Trans. Plast. Inst., 31, 60 (1963).
122. C. F. Hammer, T. A. Koch, and J. F. Whitney, J. Appl. Polymer Sci., 1, 169 (1959).
123. L. S. Remaly and J. M. Schultz, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1871 (1970).

124. G. Serpe, J. Jarrin and F. Dawans, Polym. Eng. Sci, 30, 9, 553 (1988).
125. S. Wu, Polym. Eng. Sci, 27, 335 (1987).
126. B. Wunderlich, Macromol. Phys., Vol. 1, Academic Press, New York, 388(1973).
127. J. Brandrup, Polymer Handbook, V/109(1989).

高精密度窄間距電子連接器應用之

工程塑膠的開發研究

Research and development of engineering plastics for
high precision narrow pitch design electronic
connectors

期末報告

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫類別：石油暨石化科技

計畫編號：NSC88-CPC-E-032-010

執行期限：民國 87 年 08 月 01 日至民國 88 年 07 月 31 日

計畫主持人：林 達 鎔

執行單位：淡江大學化學工程學系

中文摘要

高分子聚摻合材料，因其具有之質輕、高強度、不銹不蝕、高耐熱性、低膨脹係數、良好的電器性質及價格便宜等之特性和優點，一直身為材料科學界研究與開發的主流。但是，單一高分子材料的特性卻無法同時涵蓋耐高溫性、耐化學性、耐衝擊性、耐氣候性及價格低廉等優點。本研究首先以最為經濟簡便的摻合(Blend)方法，加入增進材料界面間黏著力、降低界面張力的界面相容劑(Compatibilizer)，及深具潛力的電漿改質技術，使材料間、其物理、機械或化學特性能夠產生良好的互補作用，甚至產生加成效果(synergetic effect)。

關鍵字：摻合、相容性、電漿

Abstract

Polymer blend materials which exhibits the quality of light mass , high strength , thermal resistant , corrosion resistant , cheap , electric isolation , is studied in this research. For the purpose of improving interface compatibility between the two polymers , the addition of compatibilizer in-situ. is increase planed the interface adhesion and decrease the interface tension. Also the stufy of Plasma modification on polymers is investigated , as to improve further more the synergetic effect of polymer blends.

Keywords : Blend , Compatibility , Plasma

目錄

前言.....	1
計畫目標.....	5
研究方法及步驟.....	11
基本原理.....	12
步驟與流程.....	18
A. PPS/單體/PA12 的摻合 A.PPS/單體/PA12 的摻合.....	19
B. PPS 分散相的收集與 FTIR 分析.....	23
C. 平行板式流變儀(Parallel disks plate rheometer)黏度測試....	24
D. SEM 微觀形態的觀察.....	24
E. 電漿改質 PA12 接枝 AA 之分佈.....	25
實驗結果及結論與建議.....	29
實驗結果.....	30
A. 分散相 PPS 的收集與 FTIR 分析.....	30
B. 平行板式流變儀黏度測試.....	37
結論與建議.....	57
參考文獻.....	61

表目錄

表一 整批加入反應性單體的摻合系統.....	26
表二 分批加入反應性單體的摻合系統.....	26
表三 延遲 PA12 加入時間的摻合系統.....	27
表四 延遲 PA12 加入時間的摻合系統.....	27
表五 延遲 PA12 加入時間的摻合系統.....	28
表六 PPS 官能基對應 IR 吸收峰波數 cm^{-1}	30
表七 PA12 官能基對應 IR 吸收峰波數 cm^{-1}	31
表八 摻合物之分散相 PPS 表面接枝相容共聚分子的 PA12 鏈段含量	34
表九 PA12 經電漿改質在各時間及反應單體濃度下之接枝量.....	36

圖目錄

圖一 樣品 1-0.....	39
圖二 樣品 1-1.....	39
圖三 樣品 1-2.....	40
圖四 樣品 1-3.....	40
圖五 樣品 1-4.....	41
圖六 樣品 2-1.....	41
圖七 樣品 2-2.....	42
圖八 樣品 2-3.....	42
圖九 樣品 2-4.....	43
圖十 樣品 3-1.....	43
圖十一 樣品 3-2.....	44
圖十二 樣品 3-3.....	44
圖十三 樣品 3-4.....	45
圖十四 樣品 4-1.....	45
圖十五 樣品 4-2.....	46
圖十六 樣品 4-3.....	46
圖十七 樣品 4-4.....	47
圖十八 樣品 5-1.....	47

圖十九 樣品 5-2.....	48
圖二十 樣品 5-3.....	48
圖二十一 樣品 5-4.....	49
圖二十二 樣品 6-1.....	49
圖二十三 樣品 6-2.....	50
圖二十四 樣品 6-3.....	50
圖二十五 樣品 6-4.....	51
圖二十六 樣品 7-1.....	51
圖二十七 樣品 7-2.....	52
圖二十八 樣品 7-3.....	52
圖二十九 樣品 7-1、7-2、7-3 之比較圖.....	53
圖三十 各種摻合條件之黏度比較圖.....	54
圖三十一 10wt% 壓克力酸浸漬後-COOH 含量圖.....	54
圖三十二 20wt% 壓克力酸浸漬後-COOH 含量圖.....	55
圖三十三 30wt% 壓克力酸浸漬後-COOH 含量圖.....	55
圖三十四 40wt% 壓克力酸浸漬後-COOH 含量圖.....	56
圖三十五 壓克力酸浸漬後-COOH 含量圖.....	56

前言

高分子材料的研究與開發，一直身為材料科學界的主流，主要的是因高分子材料具有質輕、高強度、不銹不蝕、高耐熱性、低膨脹係數、良好的電器性質及價格便宜等之特性和優點。因此，高分子材料被廣泛的應用於汽車工業、機械製造、建築材料、通訊及航太工業上。但是，單一高分子材料的特性卻無法同時涵蓋耐高溫性、耐化學性、耐衝擊性、耐氣候性及價格低廉等優點。

因此，一般常用以改善高分子材料的方法有：

- (1)利用共聚合的方法改質。
- (2)利用摻合(blend)的方法製成合膠或複合材料。

而其中又以摻合的方法最為經濟簡便，且產品具有多功能性(Multifunctionality)，可使材料間、其物理、機械或化學特性能夠產生良好的互補作用，甚至產生加成果效(synergetic effect)，從經濟的觀點，其廣受業界採用的理由如下：

- 1.可將低價位的高分子材料與高價位者摻合，以降低成本並且開拓新用途。
- 2.可以依市場上的需求，改變摻合物組成以調整產品的性質。
- 3.可以使得聚合物具有互補性，避免研發新的聚合物所需之長時間及高費用。

4.聚摻合物加工簡便，設備共通性大，投資額較低，深具競爭潛力。

5.便於塑膠製品的回收再利用。

聚硫化苯(Polyphenylene sulfide, PPS)為一高性能工程塑膠，其玻璃轉化點約為85℃，結晶溫度約為220℃，熔點約為285℃，具有耐高溫、耐化學溶劑性、高硬度、高軟化溫度、耐燃性、及良好的機械、電器性質等優點；但是，缺點則為其脆性及高單價。因此，設法增進 PPS 的韌性及降低其成本，已成為研究的重點方向之一。早期此一方面之研究，多偏向物理性摻合，然而純粹物理性的摻混，其高分子之間的相容性並不好，界面張力大(Interfacial tension)，摻合物的兩相界面沒有強的吸引力，當受到外力的作用時，會使應力集中在缺乏良好黏著力的相界面上，而導致機械性質不佳。

因此，近期的研究則漸著重於反應性的聚摻合，也就是在摻合系統之中加入相容劑(compatibilizer)。一般常用的相容劑為段式共聚物，或接枝共聚物；而此種共聚物的不同組成部份，可個別溶(miscible)於高分子摻合物中的兩種不同高分子，當這種相容性共聚物，分佈在摻合物相界面時，就能扮演界面活性劑的效用，降低界面的表面張力，強化界面的黏著性，進而抑制分散相的再凝聚現象。

然而，對於任何兩種不互溶(immiscible)的高分子摻合系統，要事先合成上述的相容性共聚物(compatibilizer copolymer)，並非容易。而且這種共聚物不一定會存在於相界面之間，很有可能自成一相，而無法發揮效用，甚至破壞了材料本身的特性。所以，目前發展的趨勢，是在摻合的過程中，加入反應性單體，藉由原位(in-situ)反應的方式，使得前述的相容性共聚物，能夠在摻合物的相界面間原位生成(in-situ formation)，成為所需要的相容劑。

計劃目標

電子工業的發展，朝著更精密的元件製造技術，並要求符合特定使用環境的穩定性或耐候性。積體電路元件的製作愈精細，對於連接各個電子元件之間，以便傳輸電子訊號的電子連接器的封裝絕緣所用之塑膠材料的性質也必需要符合適當的規範。

連接器的傳統插裝製程，對塑膠的耐溫性，尺寸安定性等的要求較低，其金屬接腳的間距較寬，精細度也較低。如果要達到精密度高，且間距窄的要求，則必須採用表面熔裝技術(Surface Mount Technology)，此時在製程上對塑膠材料的耐溫及尺寸安定就有較高的要求規範[1,2]。

基於 SMT 加工製程及成品應用上的需求，並沒有現成完美無缺的塑膠材料。常見的高性能工程塑膠中，如 PAI、PEEK、PEP、PFA、nylon46、nylon6T、PCT、LCP、PPS 等，其中聚硫化苯 PPS 除了韌性較弱及加工成型會有毛邊現象外，其他物理化學特性及其價格競爭性都符合表面熔粘技術及成品應用時的要求。

本研究工作，第一年計劃以聚硫化苯 PPS 的韌性改良為主，並希望能同時克服產生毛邊的現象。根據本實驗室的經驗，以聚硫化苯 PPS 摻混聚醯胺 PA12，利用原位相容反應的技術，增加相界面的黏著性，將可改善聚硫化苯 PPS 的韌性[3,4]。在未來計劃中也將研究混合玻璃纖維製成複合材料時的機械性質。

高分子聚摻合物材料的發展，在近年來已成為材料改良及應用的相關研究中，極為重要的一部份。高分子摻合的目的在於，摻混的兩種或兩種以上的高分子材料，其物理，機械或化學特性，能夠產生良好的互補作用，藉以增進材料的適用範圍[5-15]。

聚摻合物的物理機械特性，直接與微結構形態及相異兩相之間的界面黏著性密切相關。因此，在進行高分子摻合的配製過程，有一項最重要的工作，就是要在不同相的高分子之間，使其相容性(compatibility)增加到理想的程度。如此，才能確保聚摻合物在成型應用時，具有穩定的微結構形態，及材料的改質效果。

大部分的高分子互相間並不互溶(immiscible)。在不互溶的高分子摻合系統中，要達到足夠的相界面黏著性，讓不同相的高分子得以相容(compatible)，通常必須加入適當的界面相容劑(compatibilizer)。一般常用的相容劑即是段式共聚物，或接枝共聚物[11]；而此共聚物的不同組成部份，各別可溶(miscible)於高子摻合物中的兩種不同的高分子，當這種相容性共聚物，分佈在不同相高分子之間的界面時，就能扮演界面活性劑的效用，降低界面的表面張力，而強化了界面的黏著性，進而抑制分散相的再凝聚現象。

這種作為相容劑的段式共聚物或接枝共聚物可能事先另外合

成；然後在配製聚摻合物時，以適當的量加入。然而，對於任何兩種不互相溶解(immiscible)的高分子 poly A 與 poly B 的聚摻合系統，要額外事先合成上述的相容性共聚合物(compatibilizer copolymer)，Copoly(A-bloc-B)或 Copoly(A-graft-B)，並非容易。所以，目前的發展趨勢，是在摻混不互溶的高分子 poly A 和 poly B 的過程中，藉由原位(in-situ) 的反應方式，使得前述的相容性共聚合物，Copoly(A-bloc-B)或 Copoly(A-graft-B)，能夠在 A 與 B 兩種高分子相的界面間原位生成(in-situ formation)，並且就地成為所需的相容劑(compatibilizer)。這種原位相容反應的技術，證明是比較有效且經濟。

在反應性聚摻合物的配製中最簡單的情況是 poly A 與 poly B 各別具有含互相反應的官能基。但是，兩種高分子 poly A 與 poly B 如果不具有適當的反應官能基(functional group)，則無法直接互相反應，生成原位相容性共聚合物。此時，通常就必須利用額外的添加物(具有單種或雙重反應性的官能基)。如果此反應性物質，是分佈在相界面時，就可以與 poly A 或和 poly B 產生反應而造成原位相容性共聚合物。這種反應性物質，可以是一種高分子[11、12、16、17]，也可以是一種低分子物質[13、14、15、18]。部份的研究顯示，當額外加入的具有反應性官能基的物質，是一種高分子時，其添加

量會有一種最佳比率的限制。本計畫冀望能夠突破這種本質上的局限，因此以具有反應活性的低分子的優異分散特性及反應能力，來探討此種摻合系統的改質效果。

就已知的高性能工程塑膠中，聚硫化苯(polyphenylene sulfide PPS)是具有極佳的物理與化學性質。其熔點 285⁰C，耐熱性好，可達 375⁰C，耐酸鹼，吸水率低，除了少數有機溶劑，且在高溫下之外都不溶解，是僅次於 Teflon 的化學性極為穩定的熱塑型塑膠。PPS 有難燃的優點，介電性質好，是極理想的電子絕緣材料。其結晶度可高達 65%，剛性強，不過耐衝擊強度很低。因此，大部份的改質是加入耐衝擊強度較高的高分子，例如 copoly(ethylene-GMA)[19、20]，copoly(ethylene-alkyl acrylate)[21、22]，terpoly(ethylene-acrylate-GMA)，polysiloxane[24、25、26]，等彈性體高分子材料；polyamide[27、28]或 armpophous polyamide[29]，且配合其他反應性樹脂，polycarbonate，polyphenylene oxide…等。由專利文獻，可以証明原位相容反應在聚摻合物配製的重要性，與一般聚摻合物有關學術文獻是一致的。

本計畫選擇 PA12 做為 PPS 改質的摻合配料，其主要原因是 PA12 在反應混練過程中的材料性質穩定性高於其他常用的聚醯胺，並且其材料耐衝擊的韌性強度也較高。再加上 PA12 的抗拉伸及彎曲模數

也非常高，有利於經由反應摻合改善目前 PPS 加玻璃纖維的複合材料系統。

研究方法及步驟

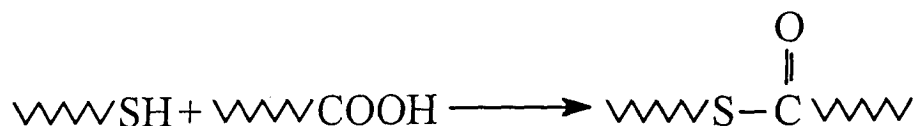
基本原理：

此研究計畫，以 PPS 與 PA12 的摻合物為研究對象。PPS 的末端官基是 thiol(-SH)或者是鈉鹽化的 thiolate(-SNa)。根據先前的研究顯示此末端基可以跟不飽合的碳碳雙鍵(-C=C-)，羧酸基(-

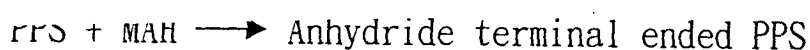
COOH)，環氧基($\begin{array}{c} \text{---C---C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$) 等官能基互相反應[14]。

PA12 的末端基為-COOH 羧酸基與-NH₂ 氨基。因此 PPS 與 PA12 藉由末端基-SH 與-COOH 的反應即可形成相容性共聚物。不過單純的摻混 PPS 與 PA12 的摻合物，在界面形成的原位相容共聚物的量並不多。因此在反應摻合系統裡，必須再添加其他反應性物質，以達到在界面處增加原位相容共聚物的數量。依照目前的初步研究探討，在 PPS 與 PA12 的摻合系統中，加入 Maleic anhydride MAH 與 Styrene St 顯示可以有效提高原位相容共聚物在界面處的量。可能進行的反應如次：

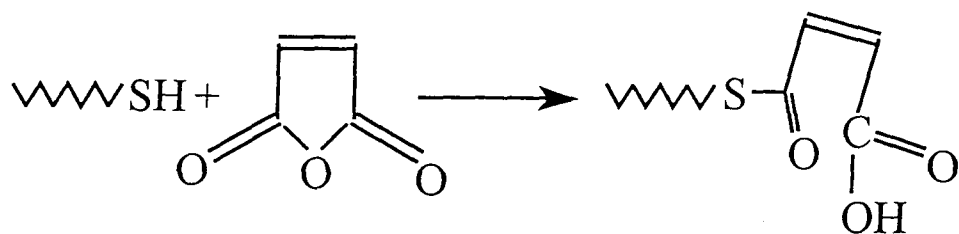
反應(一)



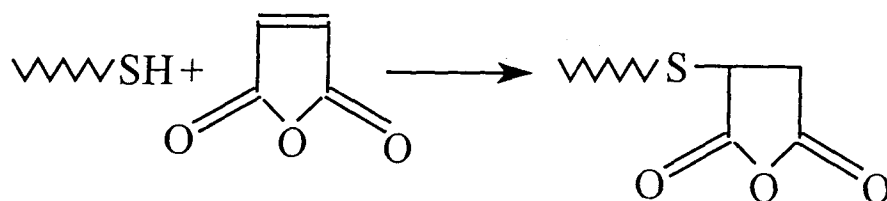
PPS + PA \longrightarrow PPS-co-PA Interface compatibilizer



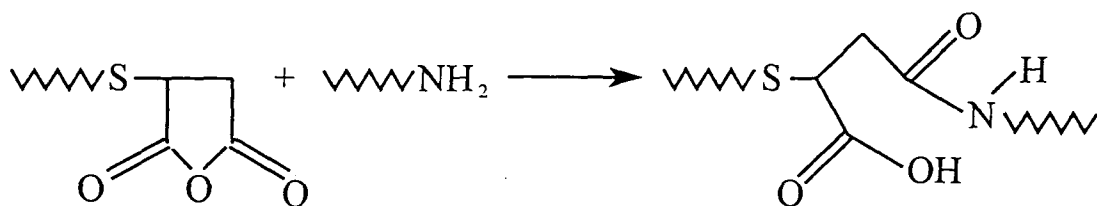
反應(二)



PPS + MAH \longrightarrow Thioester terminal ended PPS

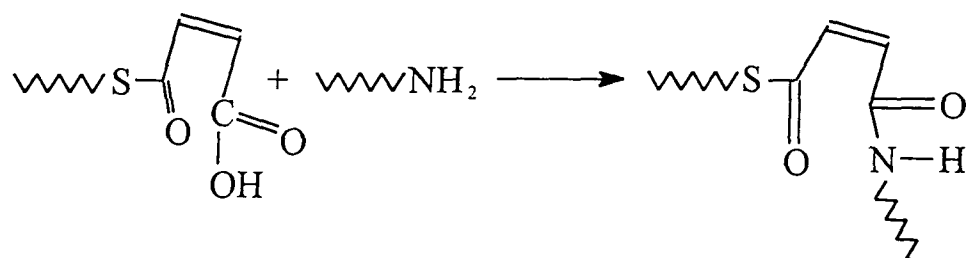


PPS + MAH \longrightarrow Anhydride terminal ended PPS



Anhydride terminal ended PPS + PA \longrightarrow PPS-co-

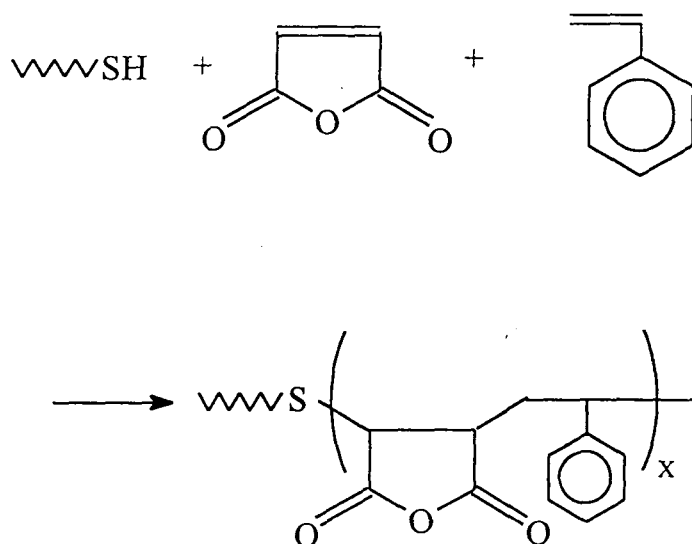
PA compatibilizer



Thioester terminal ended PPS + PA \longrightarrow PPS-co-PA

compatibilizer

反應(三)



Oligo(styrene-co-maleic anhydride) terminal-end modified PPS

(A)當只有 PPS 與 PA12 摻混時，生成原位相容共聚物的反應情形是
反應(一)

(B)當額外加入 MAH 時，生成原位相容共聚物會是反應(一)與(二)

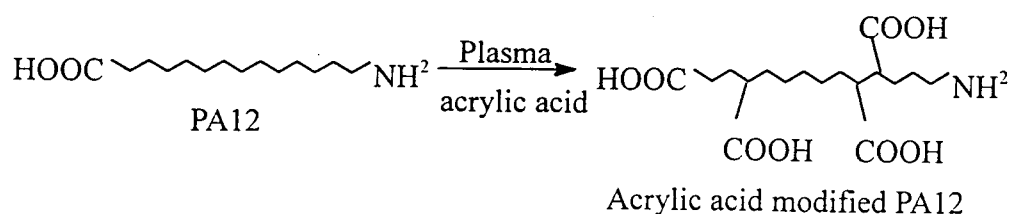
(C)當額外添加 MAH 與 Styrene 時，除了反應(一)與反應(二)以外，

由於第三個反應的發生，可能使得 PPS 的末端接上一個 styrene
與 MAH 的寡聚合物的尾鏈，而此尾鏈上有較多的 MAH 可以進行第
二個反應，結果應該會促使原位共聚物的生成數量，比前述(A)
或(B)更為增加。

在進一步的相關技術探討及研究的課題，將利用電漿化學反應

接枝方式，把羧酸基 COOH 接枝在 PA12(或許是 PPS)的主鏈上，如反應(四)，生成改質的聚醯胺例如 Acrylic acid modified PA(或者是 Acrylic acid modified PPS)。以粉末狀的高分子在電漿中活化後，再與待接枝單體反應，形成所需的表面改質聚合物。

反應(四)



物質解離成陰陽荷電離子、原子、電子、自由基、分子的形態都稱為電漿(plasma)。大約在 1torr 以下，低壓輝光放電(glow discharge) 可有效激起與帶有自由基及中性原子。而電場加速的對象主要是荷電離子及電子，但荷電子質量大，加速不易，故電子為其主要加速的對象，而被加速的電子會快速的衝撞其它的原子、分子，而生成更多的電子、離子、自由基，使氣體急速成為高度的電解離狀態。

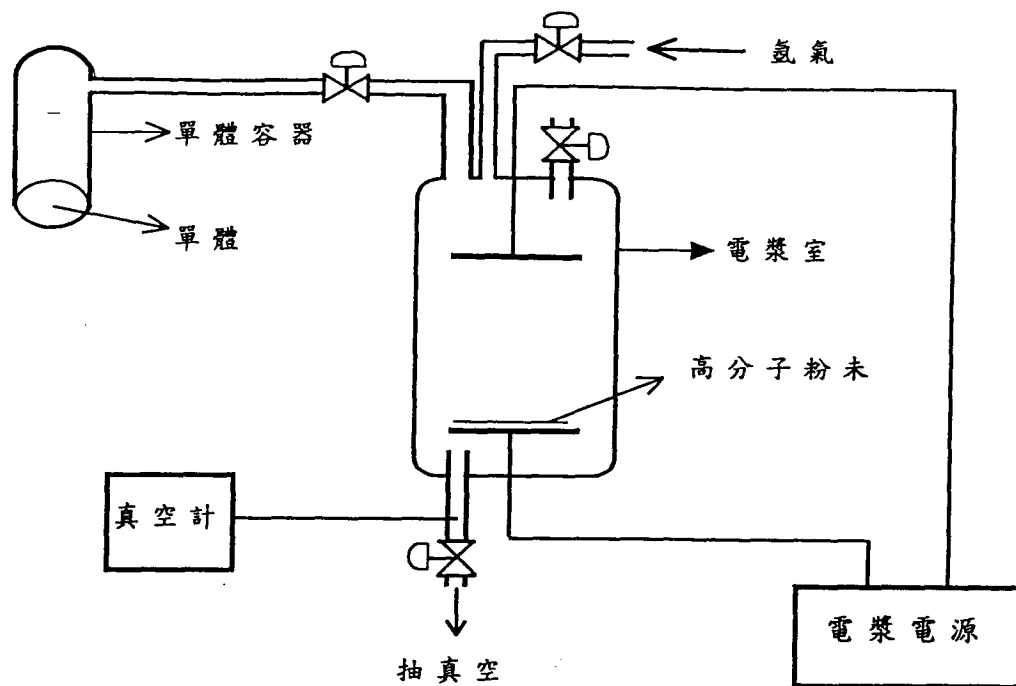
氣體經電漿處理後，電子、中性分子、原子及自由基之生命週期(life time)較長，而陰陽離子則由於靜電力的吸引，使得離子的生命週期較中子、中性分子、原子及自由基的生命週期短，故以電

漿活化物質表面時，主要是藉由自由基等中性根活化物質表面。

在電漿狀態，荷電粒子仍須遵守電中性的原則。由於電子濃度高，所以陰離子濃度遠低於陽離子濃度，故一般均不考慮陰離子的反應，主要反應乃是藉由陽離子及自由基來完成。

電漿處理是以非聚合性氣體產生電漿來處理基材表面，此方法廣泛應用於改進高分子基材表面之潤溼性。電漿處理會同時導致分子鏈斷裂、交聯和氧化作用，處理過後的高分子材料極易在基材表面生成含氧或氮之極性官能基，而且電漿聚合(plasma polymerization)中單體本身不一定需具有不飽和鍵或其它反應性官能基，且對基材物質具有良好的附著性，處理過程中不影響基材之整體性質，因此在高分子複合材料的製作上成為甚受矚目的新趨勢。

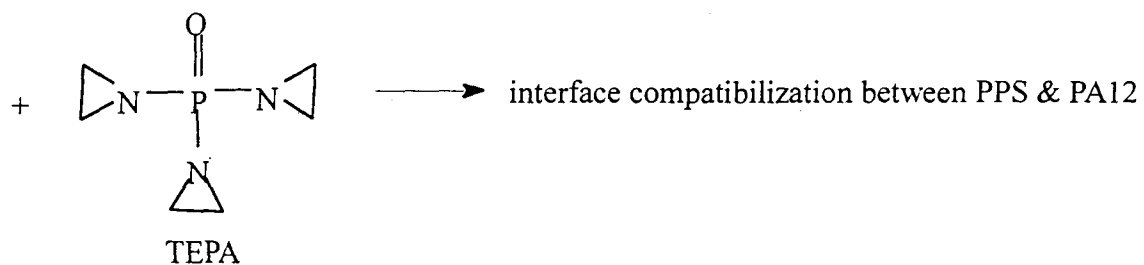
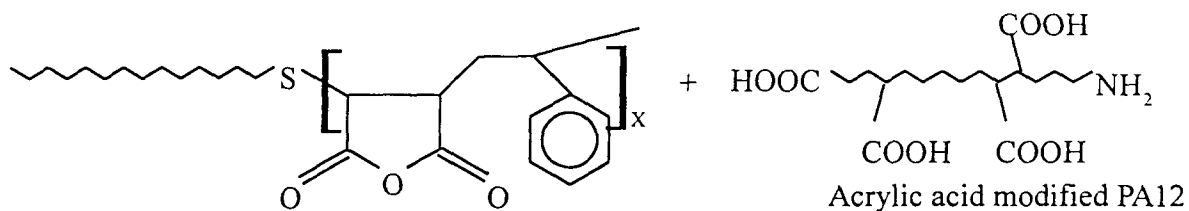
本研究所使用的實驗裝置與相關的附屬設備如下圖。其電漿產生的方式是以低度真空的氬氣為引發介質，利用高電壓低電流的電場激發起動電漿，並進而使高分子材料與電漿作用，導引致表面材料受到激發活化。接著在與環境中之氧氣或及水氣分子反應，形成過氧化物的狀態。此種過氧化的狀態很容易與乙烯基類的單體進行加成聚合反應，達成接枝改質的效果。



Plasma Reactor (電漿反應器)

未來，也將嘗試以反應(三)的改質聚硫化苯 Oligo(styrene-co-maleic anhydride) terminal-end modified PPS 與 Acrylic acid modified PA12 一起摻混，並加入由第一個子計劃中所研製的次乙亞胺 aziridine 的衍生物，如 TEPA(Triethylene phosphoramidate)，使羧酸基藉此交聯劑來反應，如反應(五)，以促進 PPS 與 PA12 相界面的黏著特性。

(五)



步驟與流程：

由於 PPS 有良好的耐化學溶劑性，因此，摻合系統若以 PPS 為主相，則不易做其相界面的分析。所以，本研究在相界面分析的部份均以 PA12 為主相，固定組成為(PPS/PA12=30/70)，在動態機械(DMTA)、熱分析(DSC)和流變(Rheology)性質測試的組成為(PPS/PA12=30/70)及(PPS/PA12=70/30)，而在微結構形態觀測(SEM)的組成為(PPS/PA12=80/20)。另外，為確保加入之反應性單體能完全進入混練室，在加入前均先以液態氮冷卻至固體，使得反應性單體不至於因為碰到高溫的混練室壁而快速的蒸發掉。又聚醯胺樹脂(Polyamide)PA，極易吸濕，在加工前需乾燥處理，因此，PA12 在實驗前均先置入 70°C 的烘箱內 16 小時以上。

A. PPS/單體/PA12 的摻合 A.PPS/單體/PA12 的摻合

(1)、單純材料摻合：

混練機的操作溫度設定為 295°C，螺桿轉速設定為 80 rpm，操作時間為 10min。開機運轉後，將 PPS (30%) 緩慢飼入混練機內，待其完全熔融後，第四分鐘時飼入 PA12 (70%)，並在第十分鐘時，終止整個混練的

程序。

(2)、加入反應性單體的摻合

以同(1)的操作條件進行。開機運轉後，將 PPS 緩慢飼入混練機內，待其完全熔融後，於第三分鐘時飼入反應性單體馬來酸酐 MAH (Maleic anhydride)或苯乙烯 St (Styrene)，第四分鐘時飼入 PA12，並在十分鐘時，終止整個混練的程序。

(3)、反應性單體分批加入的摻合

以同(1)的操作條件進行。開機運轉後，將 PPS 緩慢飼入混練機內，待其完全熔融後，於第三、四分鐘時飼入反應性單體馬來酸酐 MAH (Maleic anhydride)或苯乙烯 St (Styrene)，第五分鐘時飼入 PA12，並在第十一分鐘時，終止整個混練的程序。

(4)、延遲 PA12 加入時間的摻合之一

以同(1)的操作條件進行。開機運轉後，將 PPS 緩慢飼入混練機內，待其完全熔融後，於第三分鐘時飼入反應性單體馬來酸酐 MAH (Maleic anhydride)或苯乙烯 St (Styrene)，第五分鐘時飼入 PA12，並在第十一分鐘時，終止整個混練的程序。

(5)、延遲 PA12 加入時間的摻合之二

以同 (4) 的操作條件進行。開機運轉後，將 PPS 緩慢飼入混練機內，待其完全熔融後，於第三分鐘時飼入反應性單體馬來酸酐 MAH (Maleic anhydride)或苯乙烯 St (Styrene)，其差異為第六分鐘時飼入 PA12，並在第十二分鐘時，終止整個混練的程式。入料的次序與重量組成可見於表四。

(6)、延遲 PA12 加入時間的摻合之三

以同 (4) 的操作條件進行。開機運轉後，將 PPS 緩慢飼入混練機內，待其完全熔融後，於第三分鐘時飼入反應性單體馬來酸酐 MAH (Maleic anhydride)或苯乙烯 St (Styrene)，其差異為第八分鐘時飼入 PA12，並在第十四分鐘時，終止整個混練的程式。入料的次序與重量組成可見於表五。

(7)、改質 PA12 之摻合

a.PA12 之粉末製備：

首先將 PA12 浸入液態氮使其變脆，再使用磨粉機打成小顆粒，將處理過後的 PA12 放入真空烘箱 75°C 烘乾。

b.單體製備：

由於買來的壓克力酸中含有微量之聚合抑止劑，所以行 PA12 之電漿改質之前要先將抑止劑去除。由於壓克力酸的沸點在 141°C ，如使用一般的蒸餾裝置將只可得到少量的純壓克力酸，因大部分的壓克力酸已在高溫下聚合成聚壓克力酸，所以本實驗將以減壓蒸餾來純化壓克力酸，經使用水幫浦降低系統壓力後，可以在 60°C 下使壓克力酸蒸餾，而得到更多純的壓克力酸。

c.PA12 表面的活化：

將處理過後的 PA12 平鋪在培養皿中，將其放入電漿反應器中，抽真空至 0.00001torr 以下除氧二十分鐘，通入 Ar 氣並保持在 0.1torr 下十分鐘，再抽真空至 0.00001torr 以下十分鐘，再通入 Ar 氣並保持在 0.4torr ，打開電漿 60 秒使 PA12 表面產生自由基，將其曝於空氣中十分鐘使 PA12 表面自由基轉換為過氧化基，將其放入所需要的反應單體溶液之中本次實驗所用之濃度為 10、20、30、40wt%AA(其為和乙醇的重量百分比)，再置於室溫下反應本實驗所要探討之

時間接(10~60 分鐘)，取出以去離子水清洗，以除去 PA12 上未聚合之單體，或自身聚合之聚壓克力酸，烘乾再做摻合。

d. 摻合 mPA 與 PPS：

將接枝上壓克力酸單體，且行烘乾後的 PA12 材料，以酸鹼滴定法確定接枝壓克力酸之量，取其具代表性的三項情況(以 20%壓克力酸單體溶液浸泡 10、20、30 分鐘後之 PA12)，和 PPS 原料進行如步驟(1)所示之單純原料的摻合實驗。

B. PPS 分散相的收集與 FTIR 分析：

- (1) 將混練而得的聚摻物，浸入液態氮內敲碎並，取出 1g 的聚摻物。
- (2) 將 sample 放進錐形瓶內，並量取 100ml 的 m-Cresol 溶劑倒入瓶內
- (3) 將錐形瓶放入震盪器內，以溫度 25°C；轉速 150rpm 震盪 24 小時。
- (4) 將震盪完畢的溶液到入 50ml 的離心試管，並以 11,000 rpm 的轉速離心 3 小時。使分散相 PPS 或 PPS-g-PA12 顆粒與含有 PA12 的 m-cresol 溶液分成上下兩層。
- (5) 收集下層的沉澱物，用乾淨的 m-cresol 20ml 清洗，再以轉速

11,000rpm 離心 30 分鐘。

(6) 收集下層的沉澱物，用乾淨的丙酮清洗，再以轉速 6,000rpm 離心 10 分鐘。

(7) 重複(5)的步驟一次，將所得的產物放入真空烘箱內烘乾，即可得到表面有反應接枝上 PA12 的分散相 PPS 顆粒狀的粉末。

(8) 將收集的 PPS 粉末與 KBr 粉末以 1:100 的最適化比例混合後研磨，並壓製鹽片，觀察其 FTIR 紅外線光譜。

C. 平行板式流變儀(Parallel disks plate rheometer)黏度測試

將在混練機內完成摻合反應之摻合物，從混練機中取出，並將過量之熔融態摻合物置入厚度為零點一公分的熱壓機模具內，趁熱加壓至八噸。保持加熱板的溫度為 310°C，約五分鐘後關掉加熱源。待摻合物硬化成形，並且冷卻至室溫後，取出試片。將試片裁成直徑為二點五公分、厚零點一公分的圓形試片。實驗前先將試片放入 70°C 的真空烘箱中烘乾一小時。

實驗時，將試片放入待測區中，系統溫度設定為 300°C，於試片熔融後，以平行板式流變儀測試摻合物之黏度與剪切率的關係。

D. SEM 微觀形態的觀察

混練後的聚摻合物，置入液態氮內數分鐘使之變脆，敲碎後，

取其斷面部分，並以甲酸溶劑熱洗 30 分鐘(使 PA12 部分溶蝕)後置入真空烘箱中抽真空。將樣品的斷面部分以離子覆膜機鍍金，放入電子顯微鏡內部的觀測區，在此區域內抽成真空並加以 20kv 的加速電壓。本實驗的系統為 PPS/PA12(80/20)，放大的倍率為 10000 倍，我們可以清楚的觀測到斷面上因溶劑的溶蝕而造成的孔洞，孔洞的大小、形狀及分散的情況。

E. 電漿改質 PA12 接枝 AA 之分佈

經電漿處理過之 PA12 材料，立即放入由壓克力酸單體所組成之 10wt%、20wt%、30wt%、40wt% 水溶液中，且浸泡的時間又分為 10、20、30、60 分鐘，再將浸泡過後之 PA12 材料放入 0.01 N 的 NaOH 溶液中，最後藉 0.01N HCl 溶液進行反滴定，測定接枝於 PA12 上的壓克力酸所消耗的 NaOH 當量數，藉此觀察最佳的壓克力酸單體濃度和最佳的浸泡時間。

表一、整批加入反應性單體的摻合系統

樣品編號	第零分鐘 入料	第3分鐘 入料	第4分鐘 入料	第5分鐘 入料	完成時間 (分鐘)
1-0	PS(15g)	MAH (0.5g)	PA12(35g)		10
1-1	PS(15g)	MAH (0.5g)	PA12(35g)		10
1-2	PS(15g)	MAH (1.0g)	PA12(35g)		10
1-3	PS(15g)	MAH (1.5g)	PA12(35g)		10
1-4	PS(15g)	MAH (2.0g)	PA12(35g)		10
2-1	PS(15g)	MAH(0.5g)+ ST(0.5g)	PA12(35g)		10
2-2	PS(15g)	MAH(1.0g)+ ST(1.0g)	PA12(35g)		10
2-3	PS(15g)	MAH(1.5g)+ ST(1.5g)	PA12(35g)		10
2-4	PS(15g)	MAH(2.0g)+ ST(2.0g)	PA12(35g)		10

表二、分批加入反應性單體的摻合系統

樣品編號	第零分鐘 入料	第3分鐘 入料	第4分鐘 入料	第5分鐘 入料	完成時間 (分鐘)
3-1	PS(15g)	MAH(0.25g) + ST(0.25g)	MAH(0.25g) + ST(0.25g)	PA12 (35g)	11
3-2	PS(15g)	MAH(0.5g) + ST(0.5g)	MAH(0.5g) + ST(0.5g)	PA12 (35g)	11
3-3	PS(15g)	MAH(0.75g) + ST(0.75g)	MAH(0.75g) + ST(0.75g)	PA12 (35g)	11
3-4	PS(15g)	MAH(1.0g) + ST(1.0g)	MAH(1.0g) + ST(1.0g)	PA12 (35g)	11

表三、延遲 PA12 加入時間的摻合系統

樣品編號	第零分鐘 入料	第 3 分鐘 入料	第 4 分鐘 入料	第 5 分鐘 入料	完成時間 (分鐘)
4-1	PS(15g)	MAH(0.5g) + ST(0.5g)		PA12 (35g)	11
4-2	PS(15g)	MAH(1.0g) + ST(1.0g)		PA12 (35g)	11
4-3	PS(15g)	MAH(1.5g) + ST(1.5g)		PA12 (35g)	11
4-4	PS(15g)	MAH(2.0g) + ST(2.0g)		PA12 (35g)	11

表四、延遲 PA12 加入時間的摻合系統

	樣品編號	第零分鐘 入料	第 3 分鐘 入料	第 4 分鐘 入料	第 6 分鐘 入料	完成時間 (分鐘)
延遲 PA12 加入時間的摻合	5-1	PS(15g)	MAH(0.5g) + ST(0.5g)		PA12 (35g)	12
	5-2	PS(15g)	MAH(1.0g) + ST(1.0g)		PA12 (35g)	12
	5-3	PS(15g)	MAH(1.5g) + ST(1.5g)		PA12 (35g)	12
	5-4	PS(15g)	MAH(2.0g) + ST(2.0g)		PA12 (35g)	12

表五、延遲 PA12 加入時間的摻合系統

	樣品編號	第零分鐘 入料	第 3 分鐘 入料	第 4 分鐘 入料	第 8 分鐘 入料	完成時間 (分鐘)
延遲 PA12 加入時間的摻合	6-1	PS(15g)	MAH(0.5g) + ST(0.5g)		PA12 (35g)	14
	6-2	PS(15g)	MAH(1.0g) + ST(1.0g)		PA12 (35g)	14
	6-3	PS(15g)	MAH(1.5g) + ST(1.5g)		PA12 (35g)	14
	6-4	PS(15g)	MAH(2.0g) + ST(2.0g)		PA12 (35g)	14

實驗結果及結論與 建議

實驗結果：

A. 分散相 PPS 的收集與 FTIR 分析：

PPS 與 PA12 之各特殊官能基與其對應之 IR 吸收峰位置如表四及表五所示，由表五中得知 PA12 之 C=O 及 C-N 等官能基，在 IR 圖譜上之吸收峰位置均和 PPS 苯環上 C=C 與苯環上 C-H 的部份特殊振動之吸收範圍重疊。然而，在 PA12 中只含有脂肪族 C-H，而 PPS 中則只含有芳香族 C-H，因此 PA12 直鏈上之 C-H 與 PPS 苯環上之 C-H 的伸張(stretch)振動在 IR 圖譜上之吸收峰位置則可明顯的區分。所以，可選擇 PA12 直鏈上之 C-H(stretching, $2920, 2850\text{cm}^{-1}$)之吸收峰，與 PPS 的 C-H(out of bending, 1900cm^{-1})吸收峰之吸收面積強度的比值，做為摻合物中 PA12 與 PPS 接枝反應程度定量之指標。

表六 PPS官能基對應 IR吸收峰波數 cm^{-1}

官能基	吸收峰波數(cm^{-1})
Aromatic C-H stretch	3072
Aromatic C=C stretch	1390~1573
Aromatic C-H in plane bending	1010~1093
Aromatic C-H out of plane bending	819

表七 PA12官能基對應 IR吸收峰波數 cm^{-1}

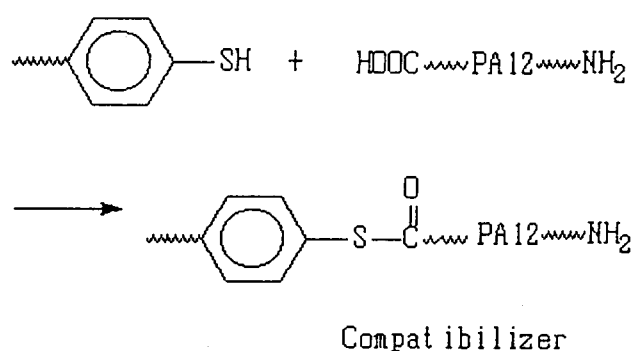
官能基	吸收峰波數(cm^{-1})
N-H stretching and bending	3298 , 1565
C-H stretching	2927 , 2855
C=O stretching	1650
C-N stretching	1450

本研究利用加入單體，促進 PPS 與 PA12 間之末端基的相互反應，增加 PPS-g-PA12 之生成量。此 PPS-g-PA12 在摻合物中扮演著相容劑之角色，其可使連續相與分散相間之界面張力(interfacial tension)降低，增進相界面的接著力，使外加之應力(stress)能於兩相界面間傳遞，而增強 PPS 的韌性。由於以 PPS 為連續相的摻合系統，在摻合加工後，不能以一般溶劑熱洗出未反應之 PPS 連續相，因此本論文在相界面分析部份，均以 PA12 為連續相，並且固定組成為 (PPS/PA12=30/70)。以 PA12 為連續相的摻合系統，可藉由間-甲酚(m-Cresol)的溶解來移除未反應之 PA12，經過幾次清洗後，其殘餘物即為 PPS 與其表面的 PPS-g-PA12 共聚物，然後再由 FTIR 之定量分析，檢測相界面中 PA12 之含量。

圖一為 PPS/PA12(30/70)摻合系統添加不同量的單體，經溶洗

後，所收集到的分散相 PPS 及相界面上形成 PPS-g-PA12 共聚物時，其 PA12 含量的 FTIR 圖譜定量分析結果。

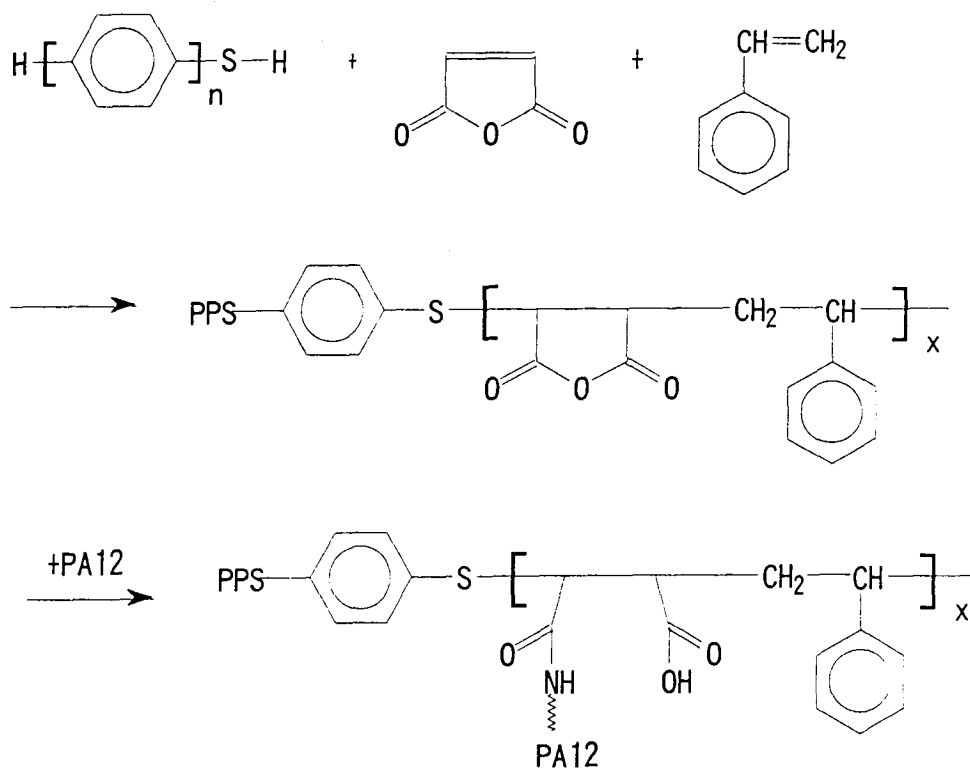
從表六中可以得知，單純的 PPS/PA12 摻合(不加入反應性單體，樣品編號 1-0)就有反應性存在，由於 PA12 的一末端基為-COOH 羧酸基。因此 PPS 與 PA12 藉由末端基-SH 與-COOH 的反應，即可形成相容性共聚物。如下：



而在加入 MAH 後，可以看出相界面的含量有明顯的增加。顯示由於 MAH 的加入會促進兩相間的反應，而增加存在相界面上 PPS-g-PA12 的量。根據 Raphael 等人以硫酚(thiophenol)與 MAH 單體所做的反應性研究，發現兩者間具有反應性；其反應機構如下(1)所示。由於 PA12 的另一末端基為氨基-NH₂。所以，可以跟接枝上 PPS 末端基的 MAH 反應，生成 PPS-g-PA12 共聚物，於兩個相的界面上當做原位相容劑，其形成如前反應 (二)所示。

比較表六中樣品編號 1-1, 1-2, 1-3, 1-4 的樣品可以得知，增加單體 MAH 加入的量，其相界面的含量相容共聚合分子有相當量的增加，顯示可接枝上 PPS 的 MAH 的量明顯的促進前述之反應(二)，然而過量的 MAH 並是否可以再提高相界面相容共聚合分子含量，是值得進一步探討。

由表六得知，加入單體[MAH+Styrene]的摻合物其相界面的 PPS-g-PA12 的量，比單純加入 MAH 單體的摻合物系統多。也就是說 Styrene 的添加，使得 PPS 的末端可能接上一個 Styrene 與 MAH 的寡共聚合物的尾鏈，而此尾鏈上有較多的 MAH，使得 PPS 的反應官能度增加，也增加 PPS 與 PA12 兩相之間的反應機會，使得摻合物兩相的反應性增加，其反應如下：



表八 摻合物之分散相PPS表面接枝相容共聚分子的PA12鏈段含量

樣品 編號 [®]	組成 (PPS/MAH+St(phr)/PA12)	(B/A) [*]	接枝量 (%)	FTIR 圖號
1-0	(30/70)	5.13	5.62	圖 1
1-1	(30/0.5+0.0/70)	5.95	6.12	圖 2
1-2	(30/1.0+0.0/70)	6.18	6.51	圖 3
1-3	(30/1.5+0.0/70)	7.00	7.33	圖 4
1-4	(30/2.0+0.0/70)	7.64	8.01	圖 5
2-1	(30/0.5+0.5/70)	6.90	7.32	圖 6
2-2	(30/1.0+1.0/70)	7.24	7.54	圖 7
2-3	(30/1.5+1.5/70)	7.68	8.05	圖 8
2-4	(30/2.0+2.0/70)	8.35	8.66	圖 9
3-1	(30/0.5+0.5/70)	6.23	6.55	圖 10
3-2	(30/1.0+1.0/70)	6.51	6.84	圖 11
3-3	(30/1.5+1.5/70)	7.02	7.34	圖 12
3-4	(30/2.0+2.0/70)	7.46	7.82	圖 13
4-1	(30/0.5+0.5/70)	7.22	7.53	圖 14
4-2	(30/1.0+1.0/70)	7.38	7.62	圖 15
4-3	(30/1.5+1.5/70)	8.00	8.30	圖 16
4-4	(30/2.0+2.0/70)	9.08	9.39	圖 17
5-1	(30/0.5+0.5/70)	6.41	6.72	圖 18
5-2	(30/1.0+1.0/70)	7.49	7.82	圖 19
5-3	(30/1.5+1.5/70)	10.46	10.78	圖 20
5-4	(30/2.0+2.0/70)	11.02	11.40	圖 21
6-1	(30/0.5+0.5/70)	6.79	7.12	圖 22
6-2	(30/1.0+1.0/70)	7.31	7.64	圖 23
6-3	(30/1.5+1.5/70)	7.78	8.1	圖 24
6-4	(30/2.0+2.0/70)	9.07	9.38	圖 25

7-1	(30/70) 20% ; 10min	5.50	5.80	圖 26
7-2	(30/70) 20% ; 20min	6.10	6.42	圖 27
7-3	(30/70) 20% ; 30min	7.51	7.85	圖 28

註: * B/A為參考吸收訊號比值:經DMSO熱洗後，以FTIR分析所得之圖譜中屬於PA12的脂肪族(Aliphatic)C-H伸張振動吸收峰面積B(stretch absorption, $\nu \sim 2927\text{cm}^{-1}$, 積分面積區域為 $2980\sim 2800\text{cm}^{-1}$)與屬於PPS的芳香族(Aromatic)C-H(out of bending)吸收峰面積A($\nu \sim 1900\text{cm}^{-1}$, 積分面積區域 $\sim [1940\sim 1800]\text{cm}^{-1}$)之比值。

PA12的參考含量為以純PPS粉末與PA12粉末依摻混比壓製鹽片，以FTIR檢測作一吸收峰面積比值之校正曲線，用以測量相界面間PA12含量佔全部的百分比。

表九 PA12 經電漿改質在各時間及反應單體濃度下之接枝量

壓克力酸濃度(Wt%)	時間(min)	-COOH 含量(g-COOH/g-PA12)
10	10	0.00147
10	20	0.00232
10	30	0.00433
10	60	0.00457
20	10	0.0011
20	20	0.0032
20	30	0.0054
20	60	0.00551
30	10	0.00128
30	20	0.0047
30	30	0.00553
30	60	0.0057
40	10	0.00252
40	20	0.00476
40	30	0.00557
40	60	0.0058

B. 平行板式流變儀黏度測試：

平行板式流變儀，其操作方式乃是以兩圓板夾住待測流體，以下板固定，上板轉動的方式測量流體的黏彈行為。這種流變儀適合於低剪切率的測試，若剪切率太高則不適用，原因是當剪切率太高時，兩版板之間的流體會產生二次流(second flow)影響測量結果。因此，對於較大的剪切率的實驗，應該以毛細管流變儀來做測量。

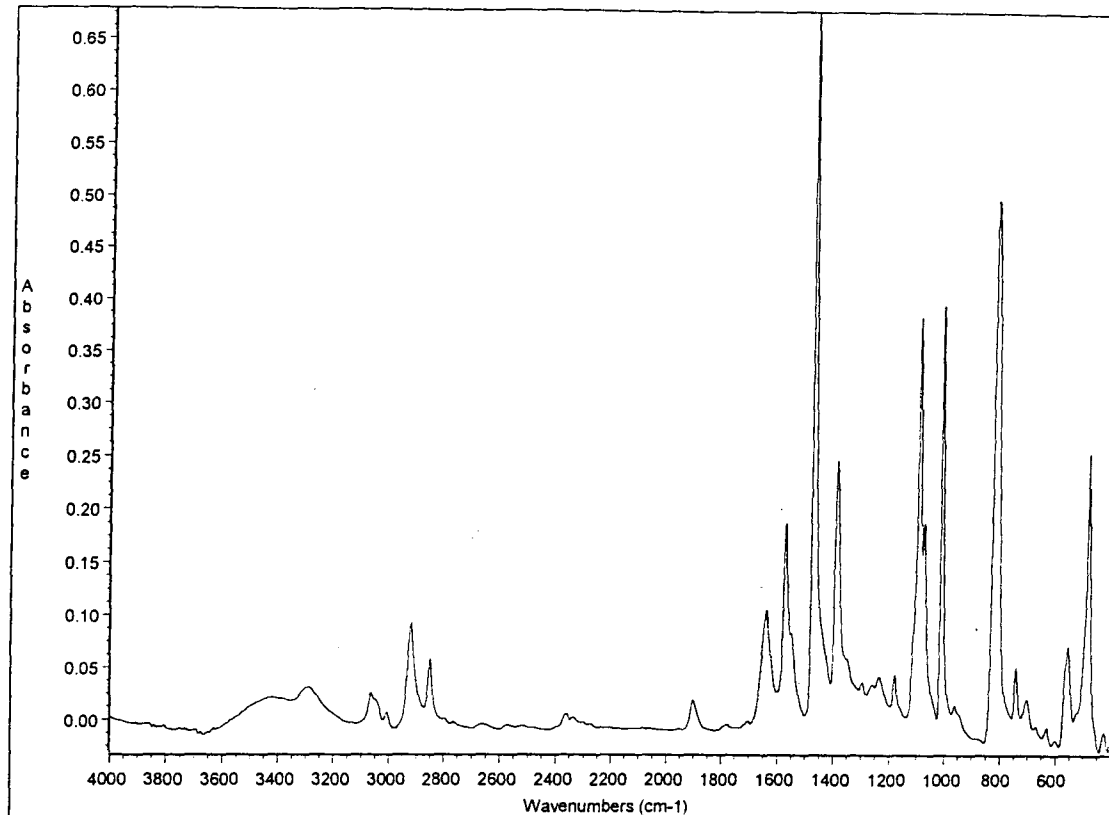
當兩種不同的高分子間的相界面處，相容性共聚物增加時，就會降低界面的張力，使得黏著力增強。因此，藉由摻合物融態黏度的變化，來觀察相容性改變時對相界面黏著力的影響。由上圖所示可以得知，PPS/PA12(30/70)的摻合物，在不加入單體時，在較高剪當兩種不同的高分子間的相界面處，相容性共聚物增加時，就會降低界面的張力，使得黏著力增強。因此，藉由摻合物融態黏度的變化，來觀察相容性改變時對相界面黏著力的影響。由上圖所示可以得知，PPS/PA12(30/70)的摻合物，在不加入單體時，在較高剪切率時剪切黏度快速下降，甚至比純 PA12 的剪切粘度還低，而且有明顯的剪稀薄(shear Thinning)現象，顯示相界面黏著力不佳。而加入單體的摻合物，則剪切黏度較高，顯示相界面有較好黏著力。

若單純固定單體加入之量 (MAH+ST=0.5+0.5 或 1.5+1.5)，比

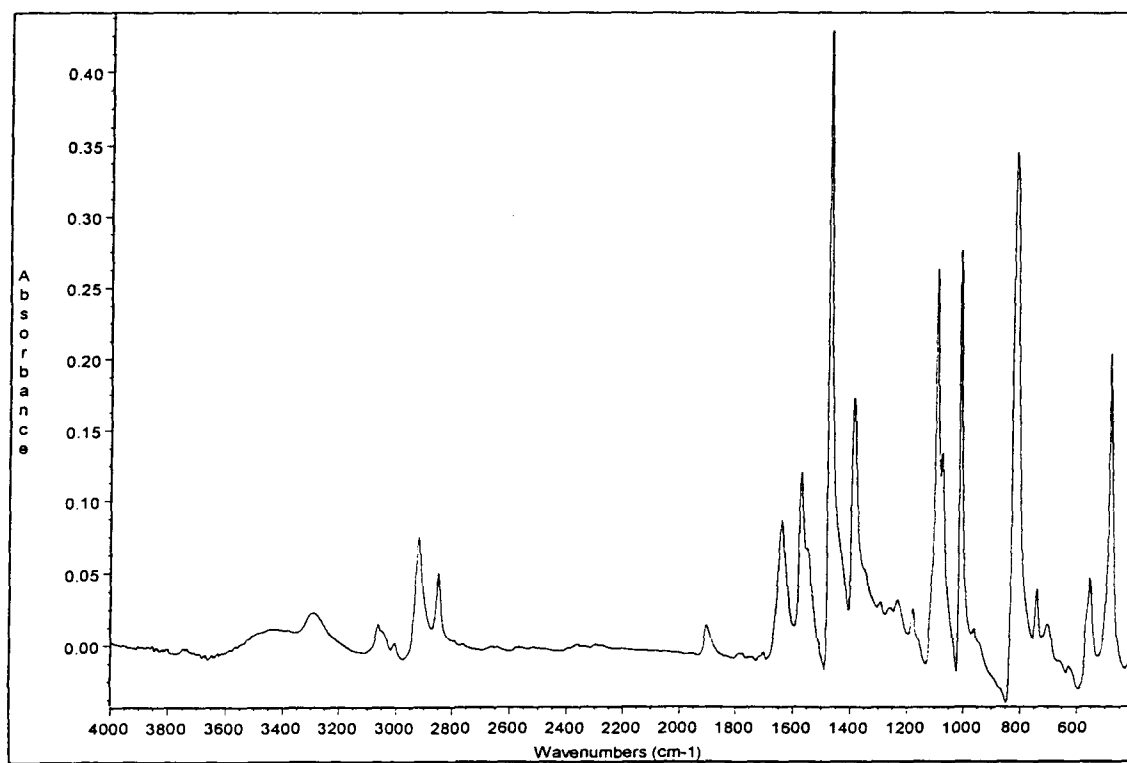
較樣品 2-1、2-3（正常混料時間）、3-1、3-3（單體分批下料）、4-1、4-3（PA12 延遲下料時間）的黏度測試。可從實驗結果（圖 ）發現整批加入反應性單體的摻合物，所測得之黏度最高；延遲 PA12 加入時間的摻合物，其黏度次之；而分成兩批加入反應性單體的摻合物，黏度卻最低。不過值得特別注意的是，當反應性單體（MAH+ST）加入之量由 0.5+0.5 增加為 1.5+1.5 時，摻合物黏度的變化情形，卻以分成兩批加入反應性單體的摻合物黏度的變化程度為最大。

本實驗中之電漿改質 PA12 部分，利用酸鹼反滴定法，可知壓克力酸單體確實接枝於 PA12 材料的表面上，且接枝量隨壓克力酸濃度增高、浸漬時間增長而成正比增加。接枝後之 PA12 材料；再利用熔融摻合程序，和 PPS 材料在混煉機的高熱、高剪切力作用下，使兩種材料充分熔融、混合均勻。經由 FTIR 測試比較電漿改質後之摻合材料和不經此程序作用的材料，可得知經電漿改質程序作用之材料；會使兩相物質間之介面相容性獲得提高。

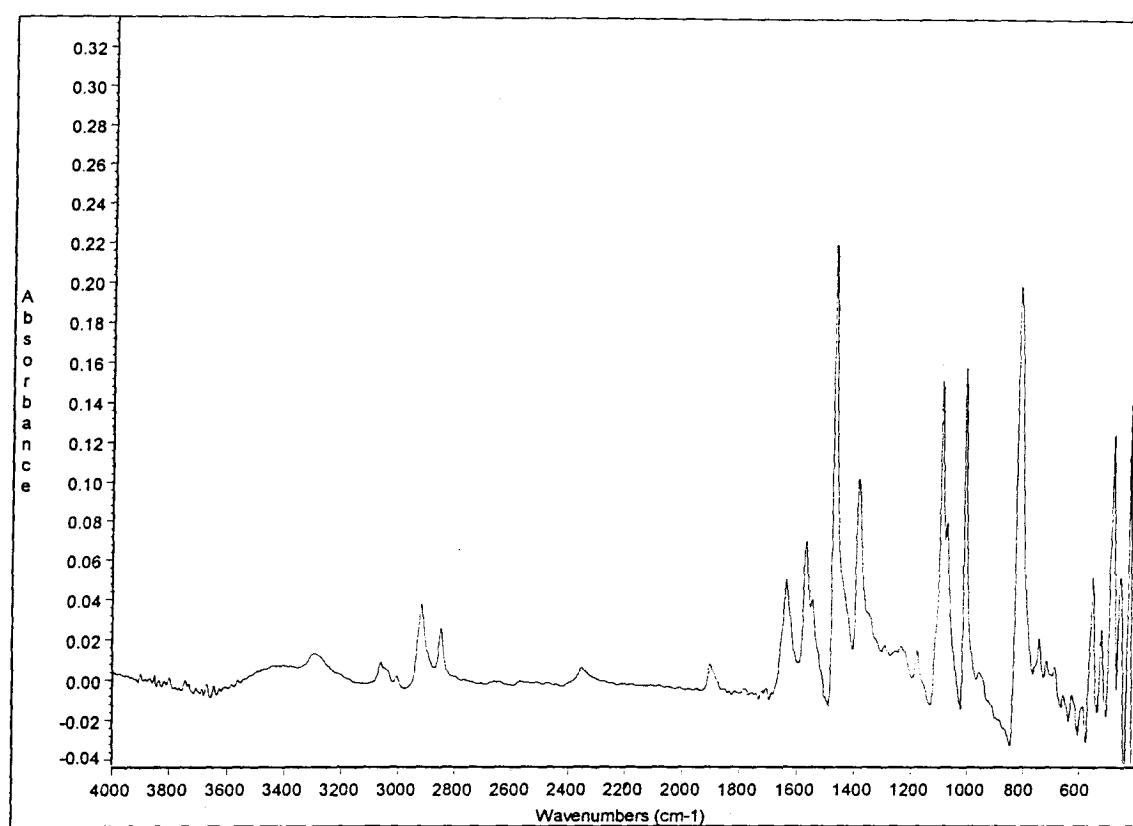
圖一、樣品 1-0



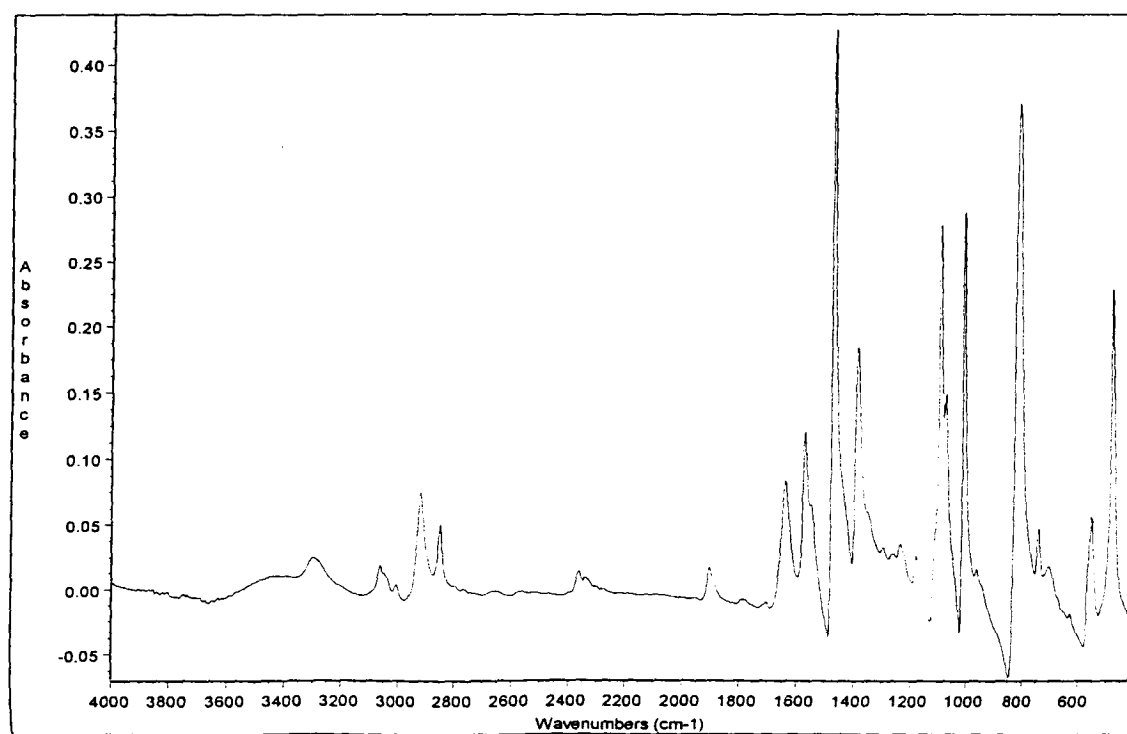
圖二、樣品 1-1



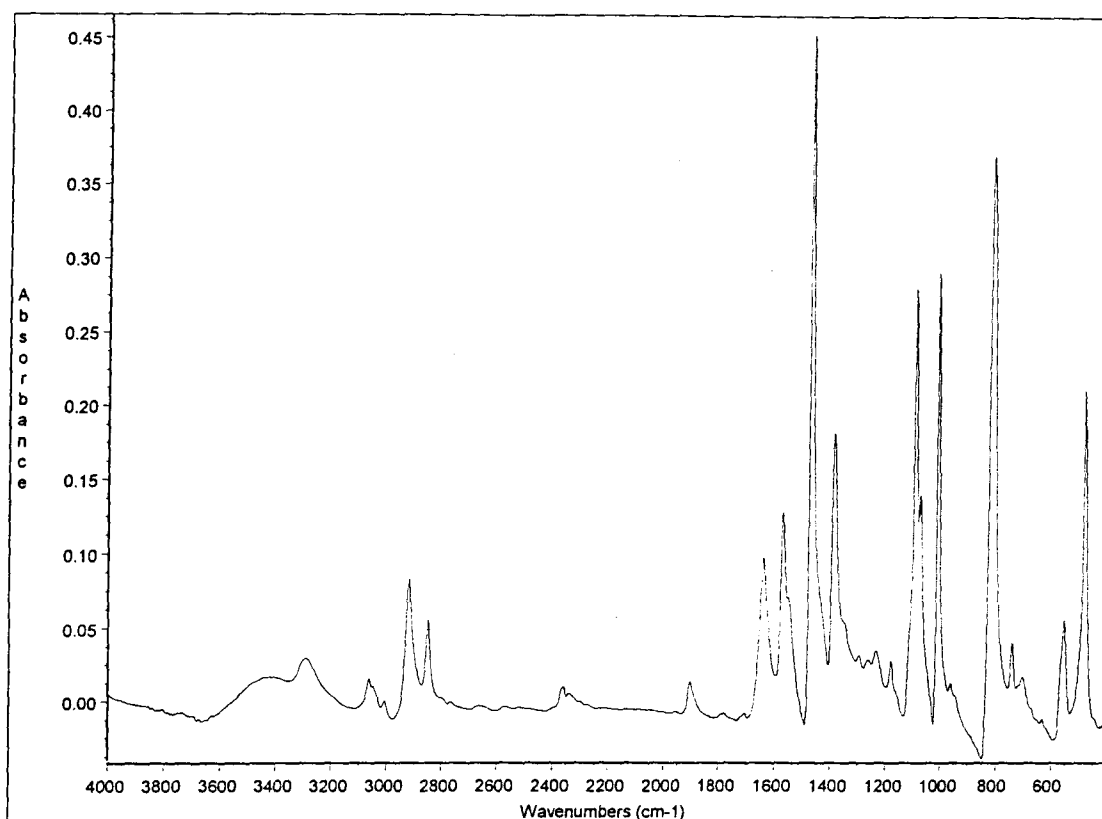
圖三、樣品 1-2



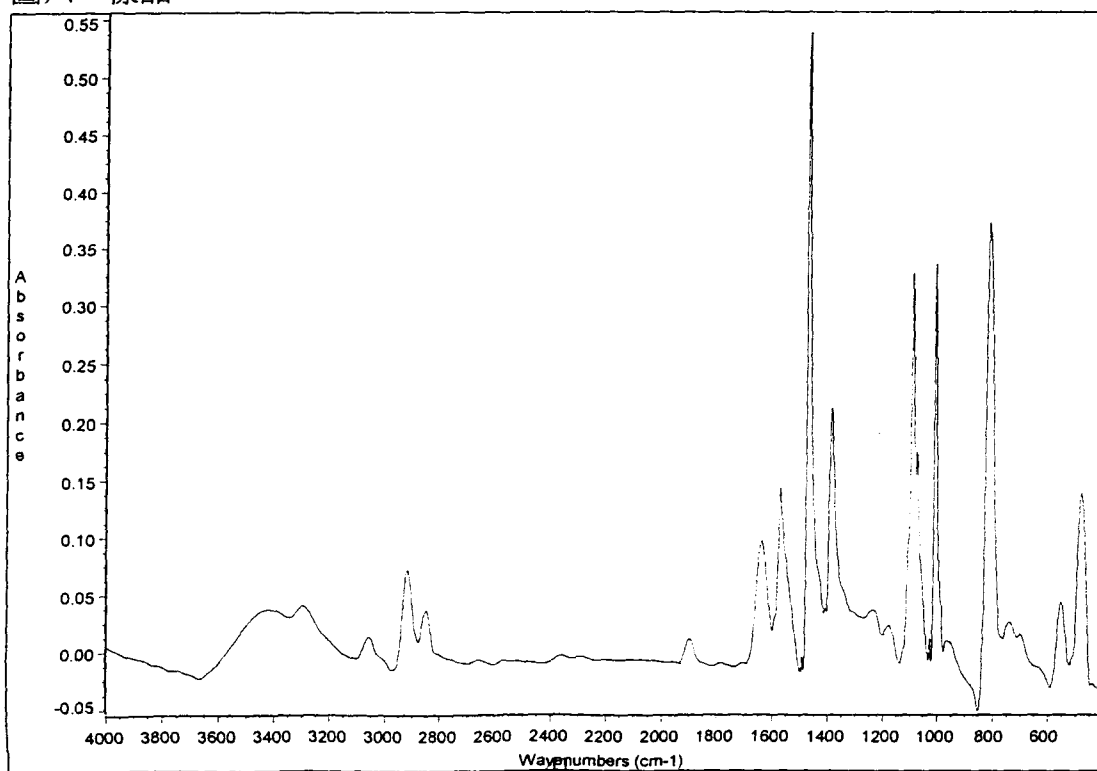
圖四、樣品 1-3



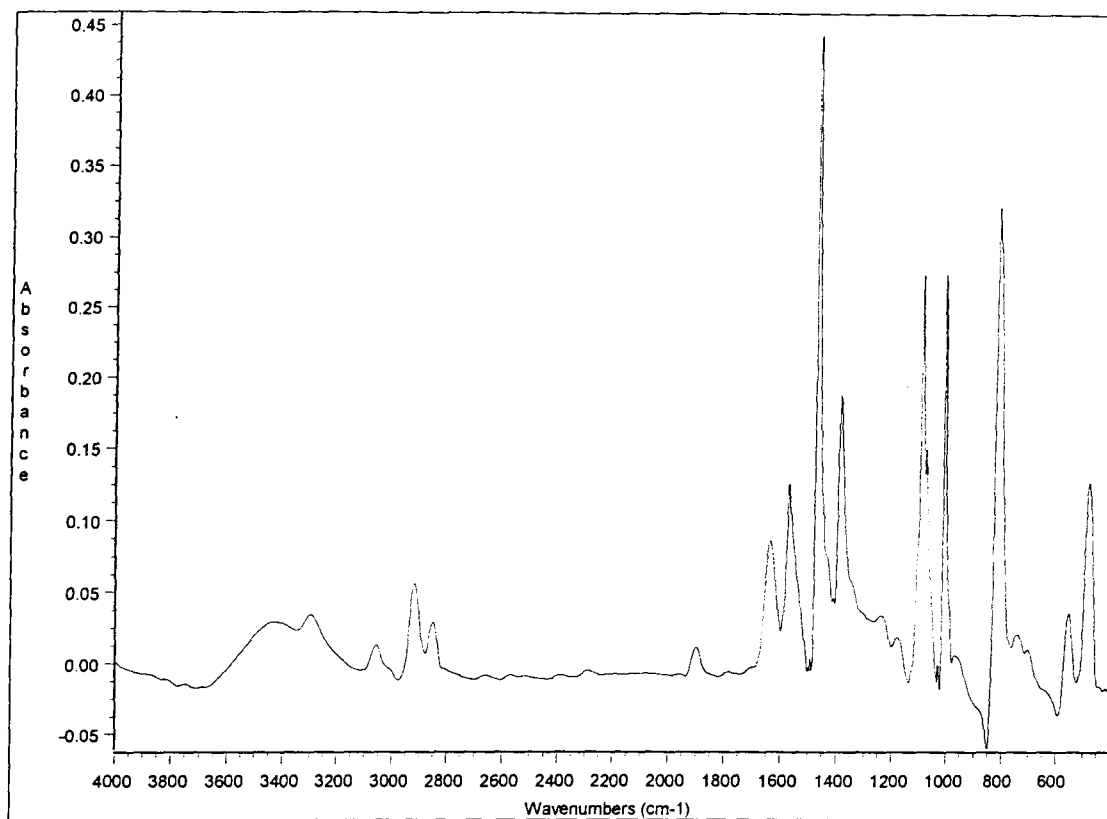
圖五、樣品 1-4



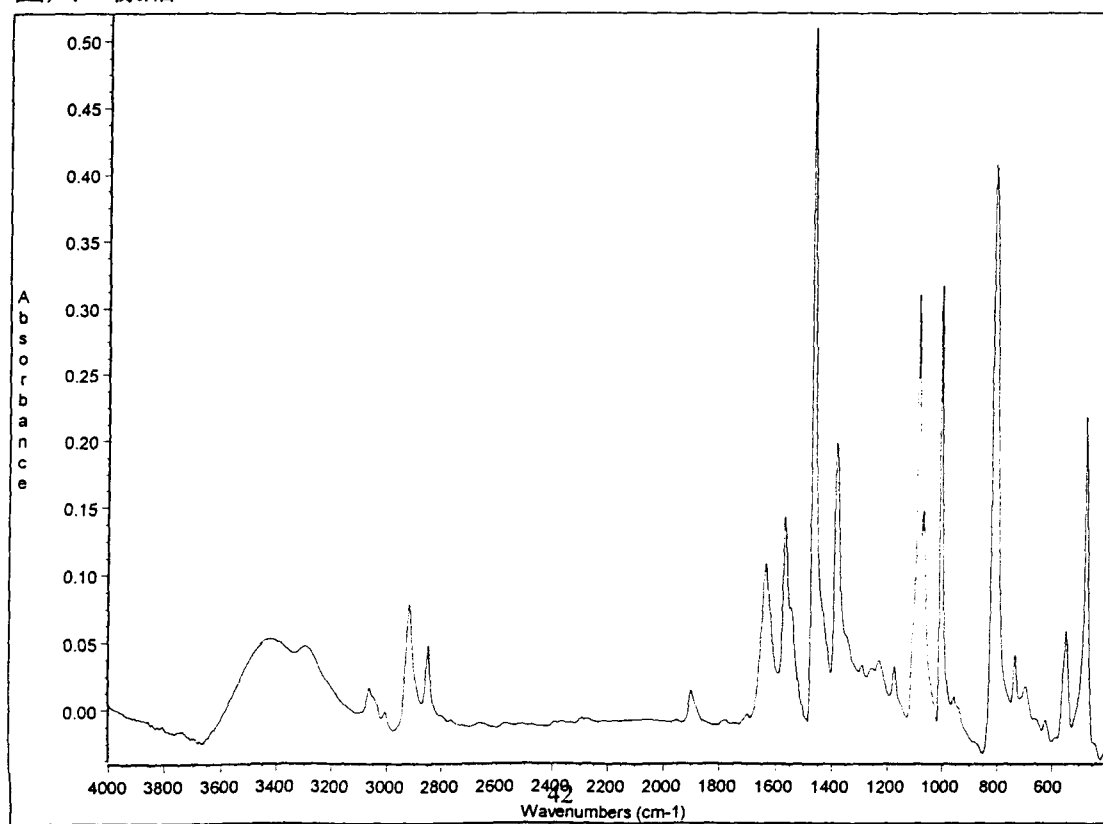
圖六、樣品 2-1



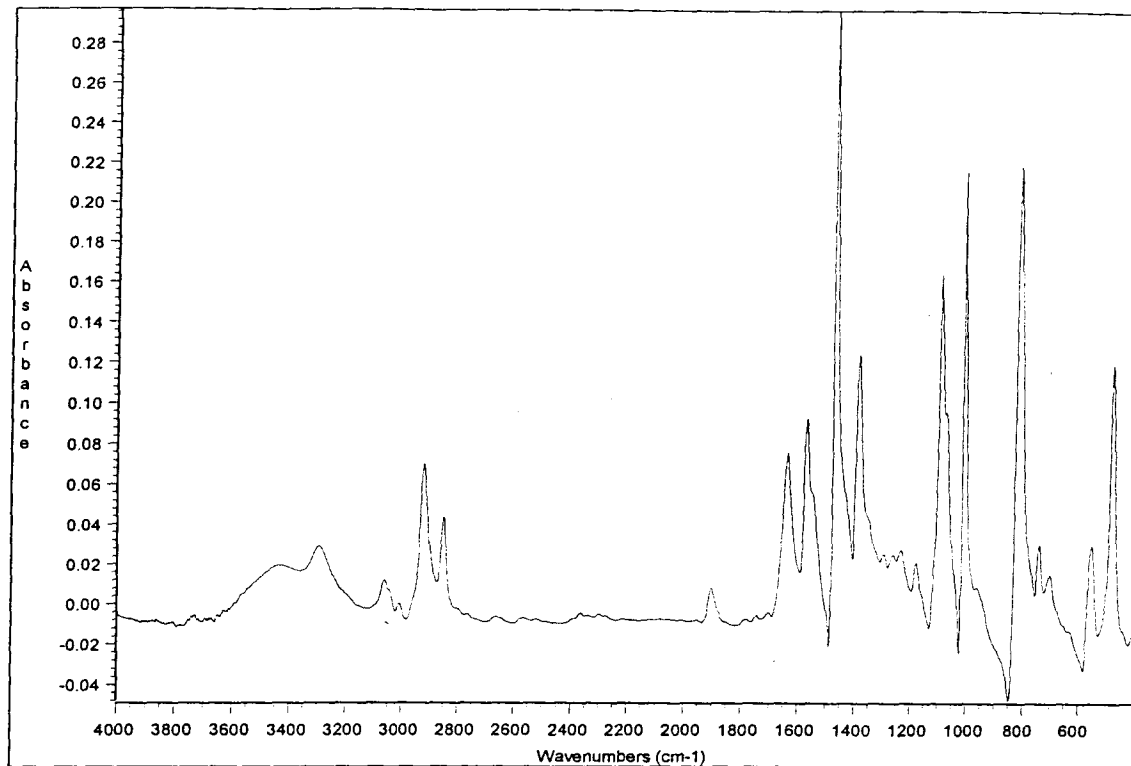
圖七、樣品 2-2



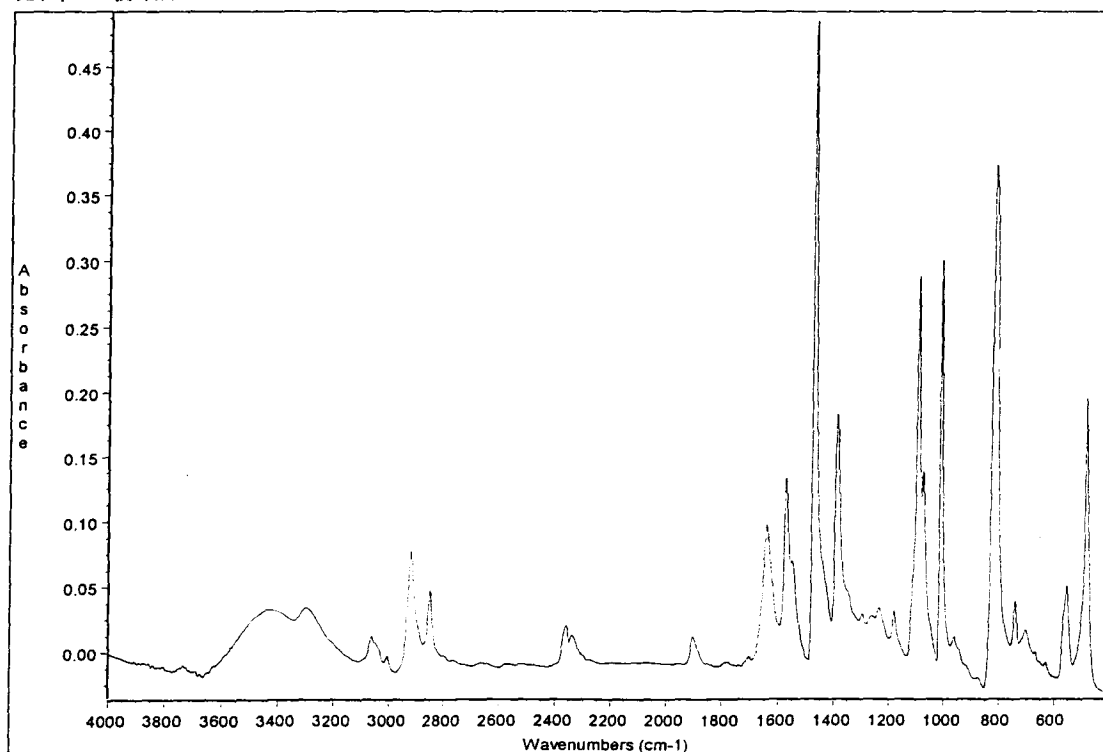
圖八、樣品 2-3



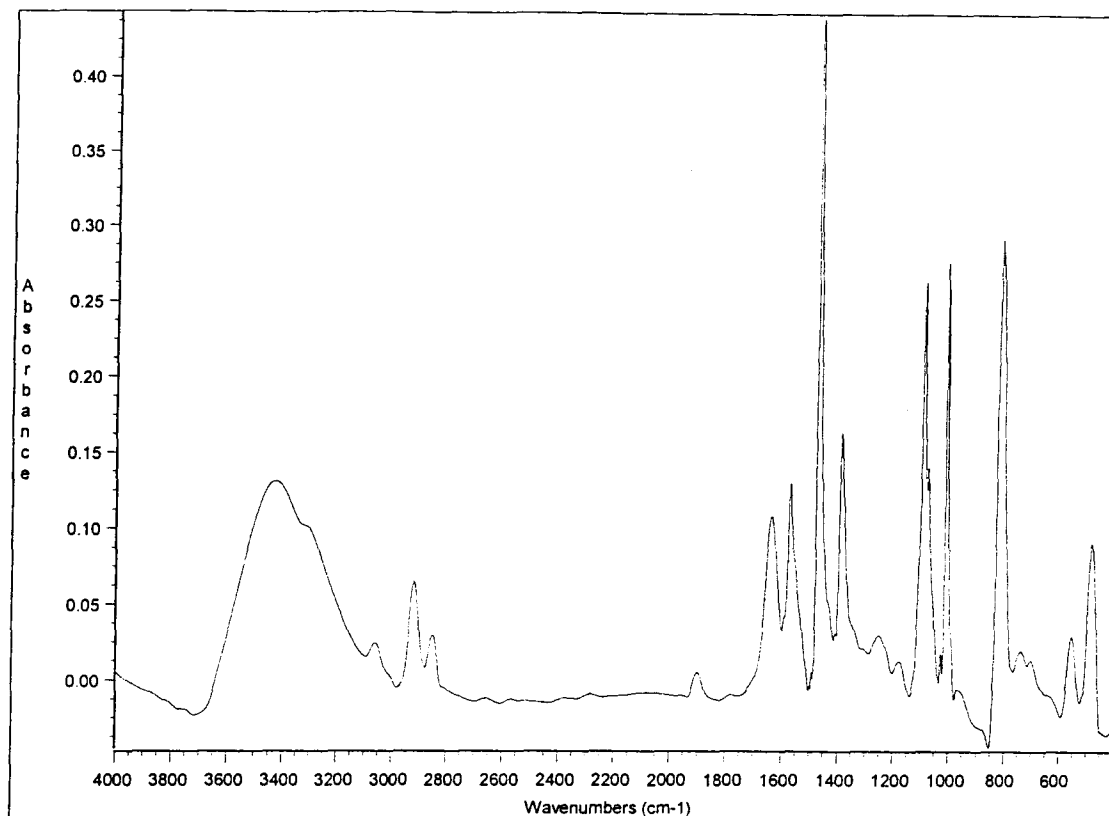
圖九、樣品 2-4



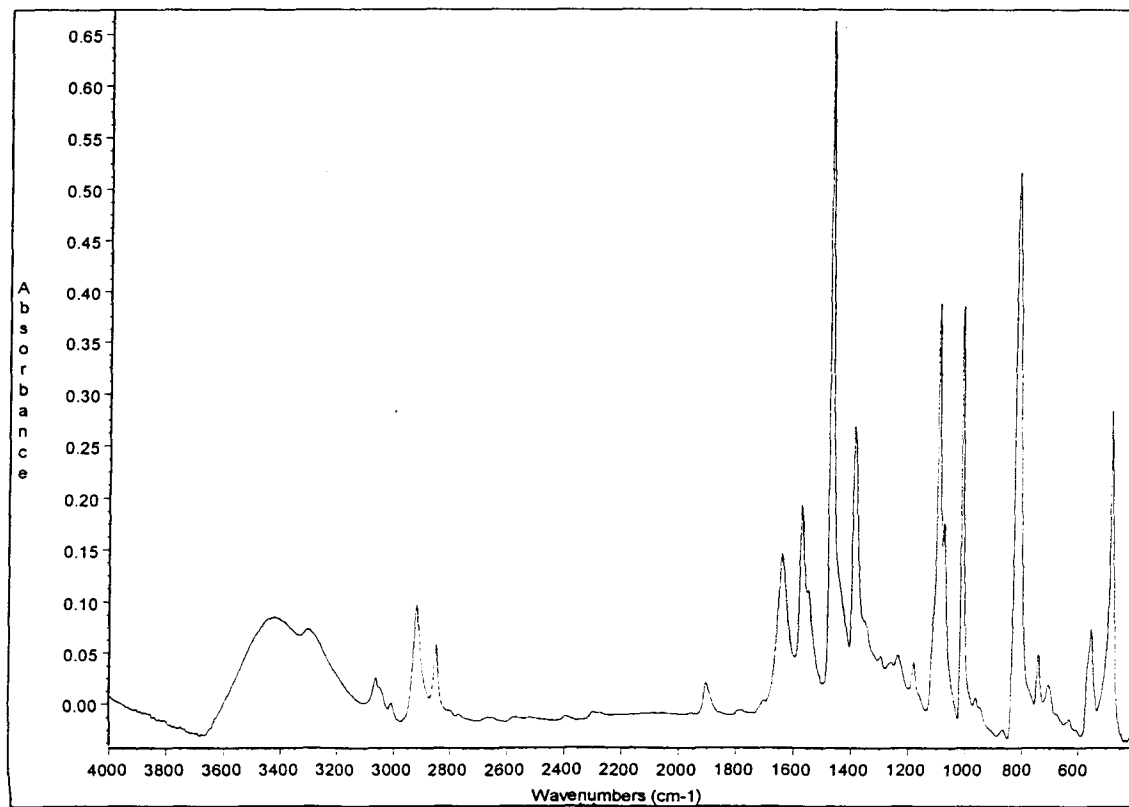
圖十、樣品 3-1



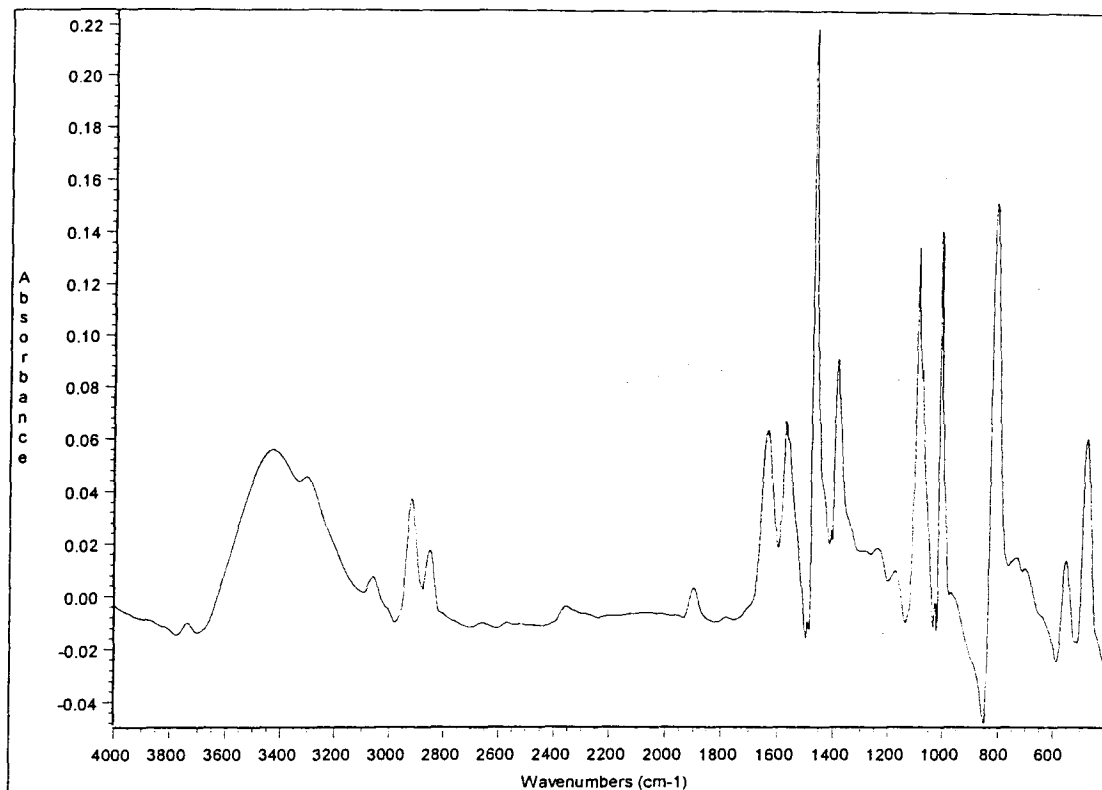
圖十一、樣品 3-2



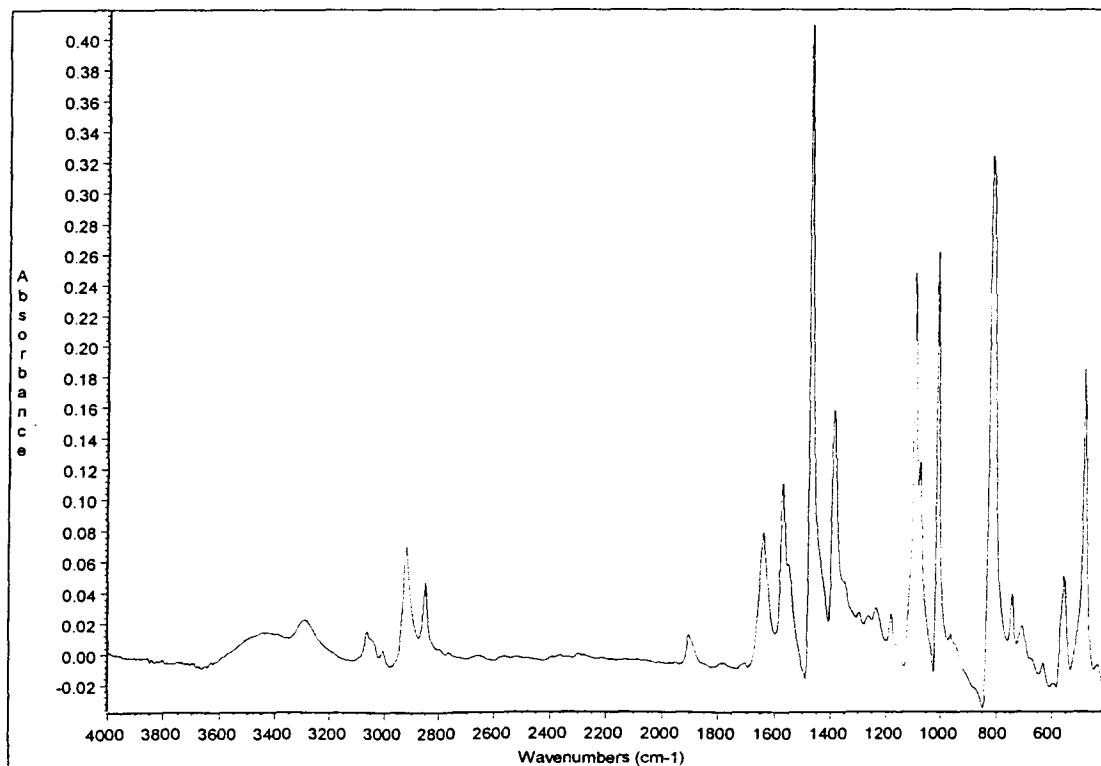
圖十二、樣品 3-3



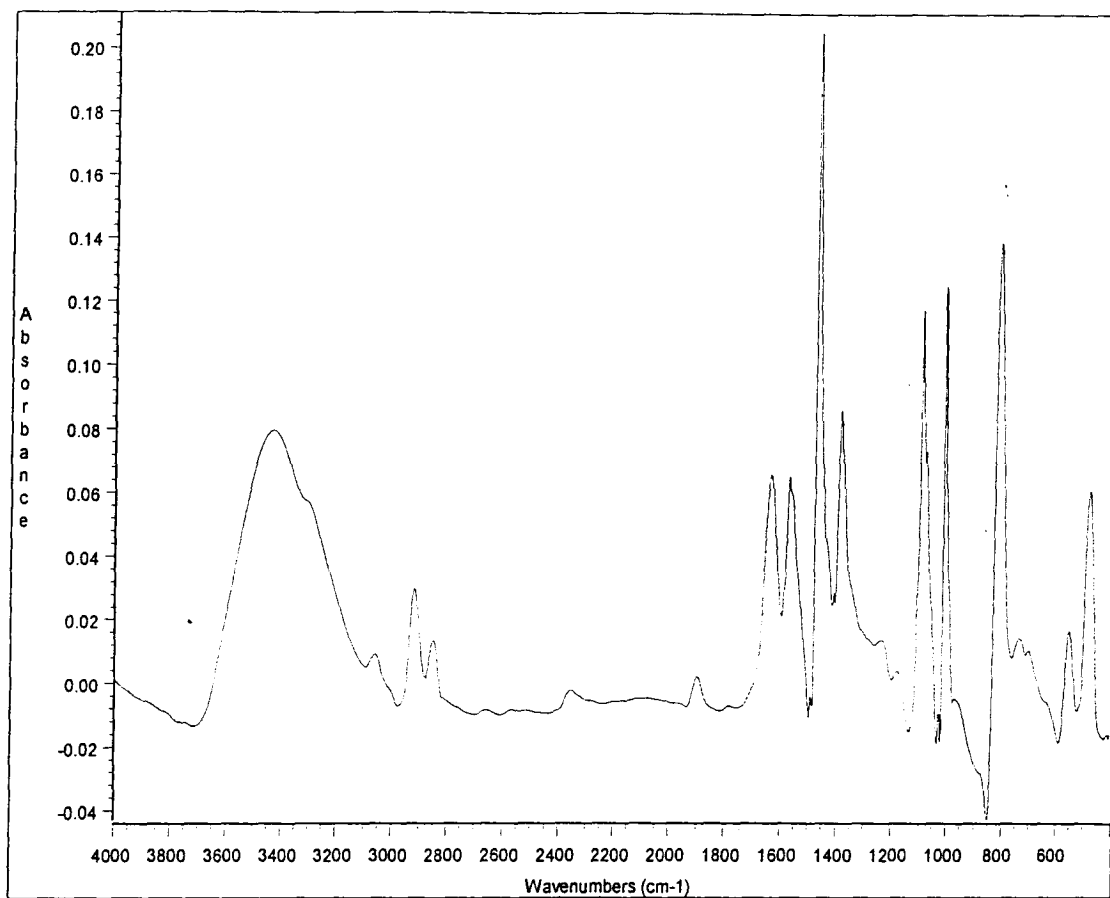
圖十三、樣品 3-4



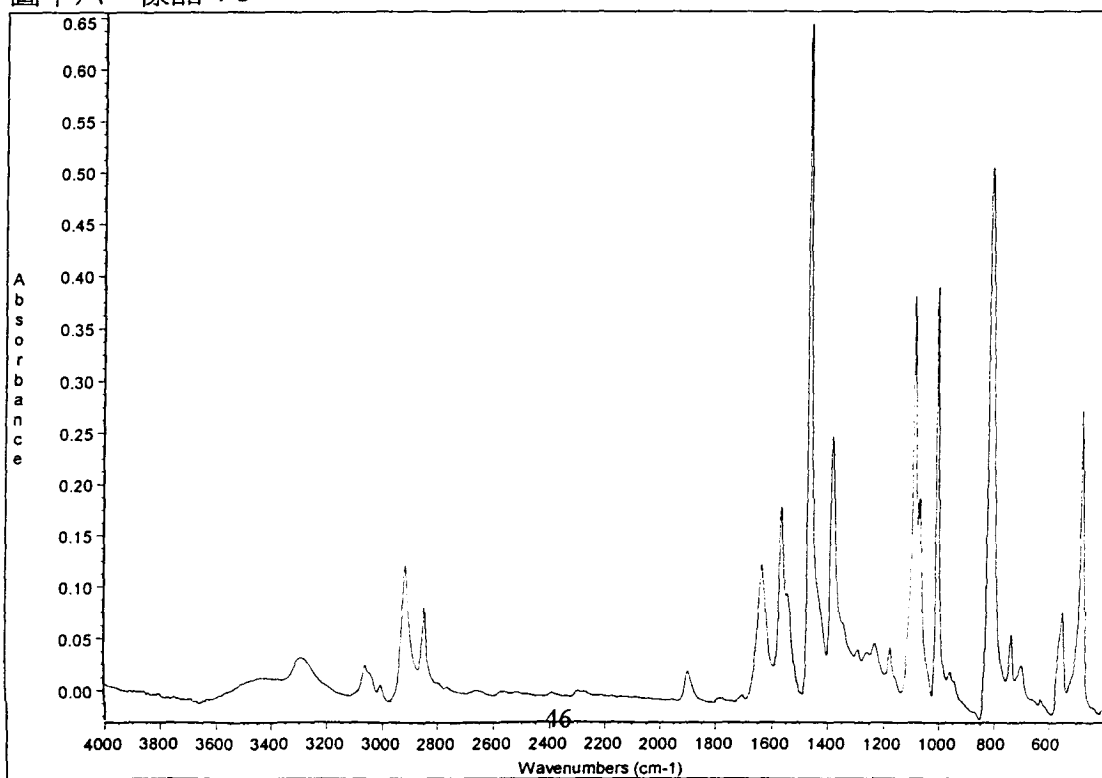
圖十四、樣品 4-1



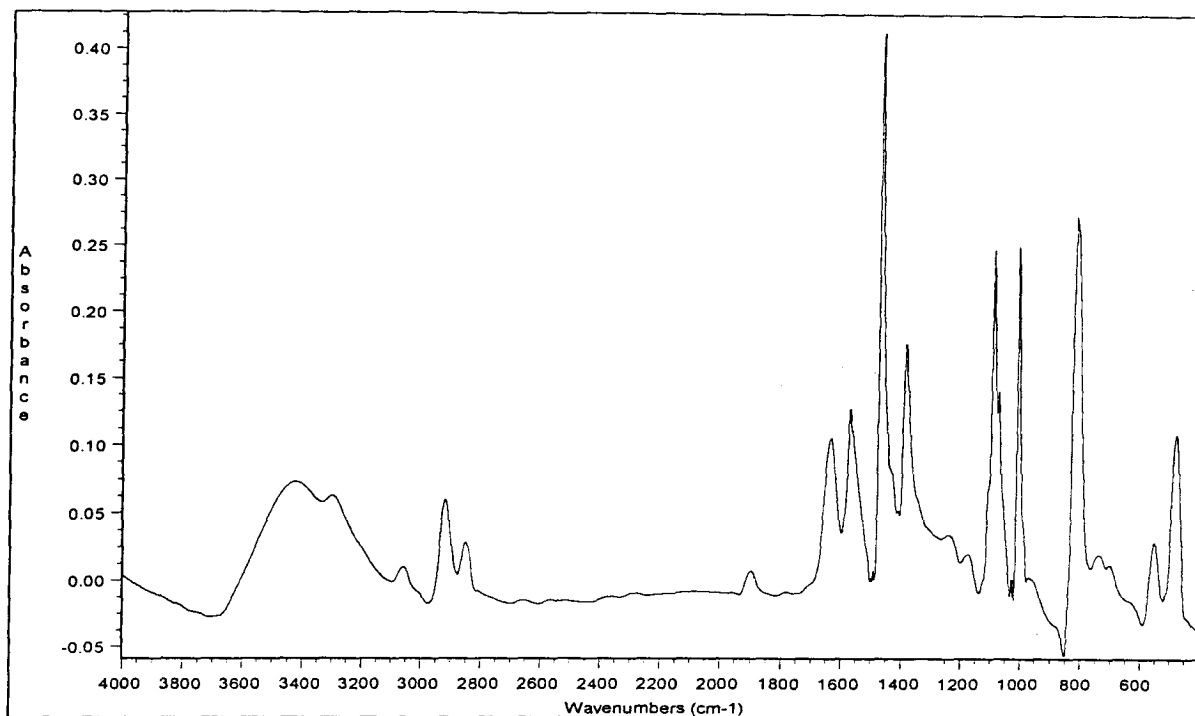
圖十五、樣品 4-2



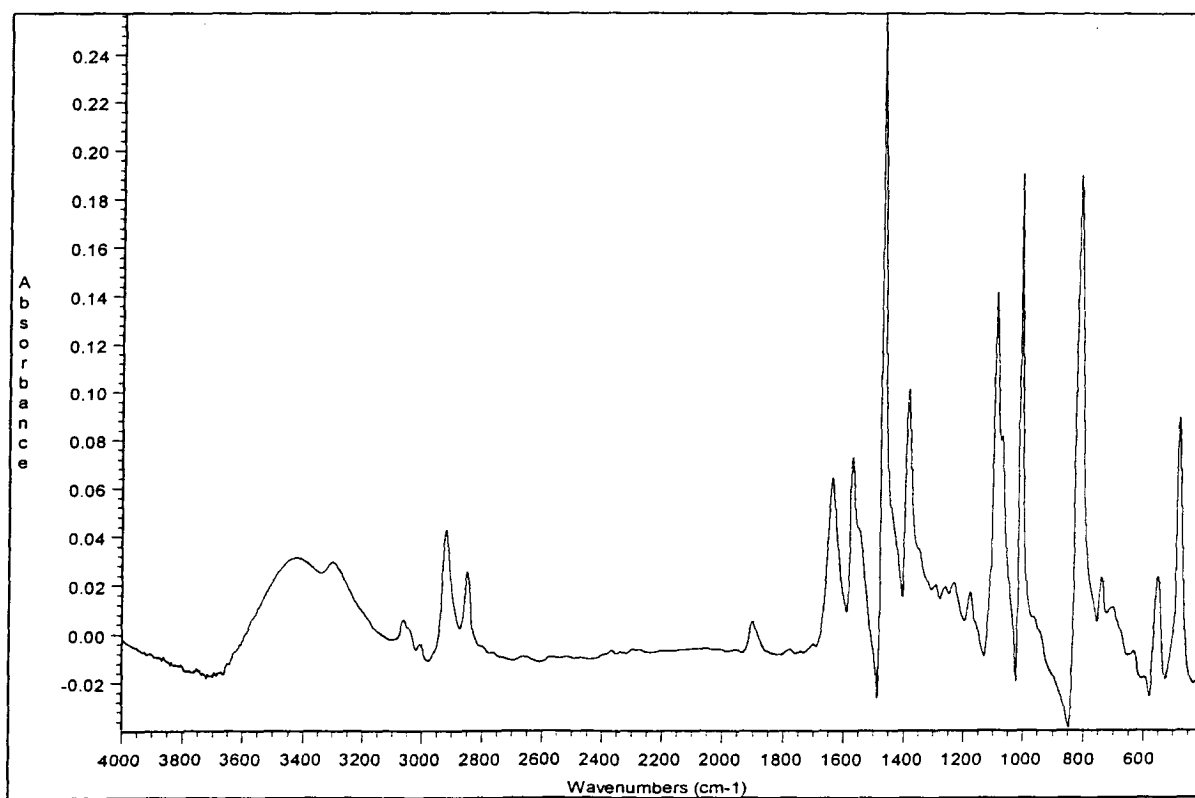
圖十六、樣品 4-3



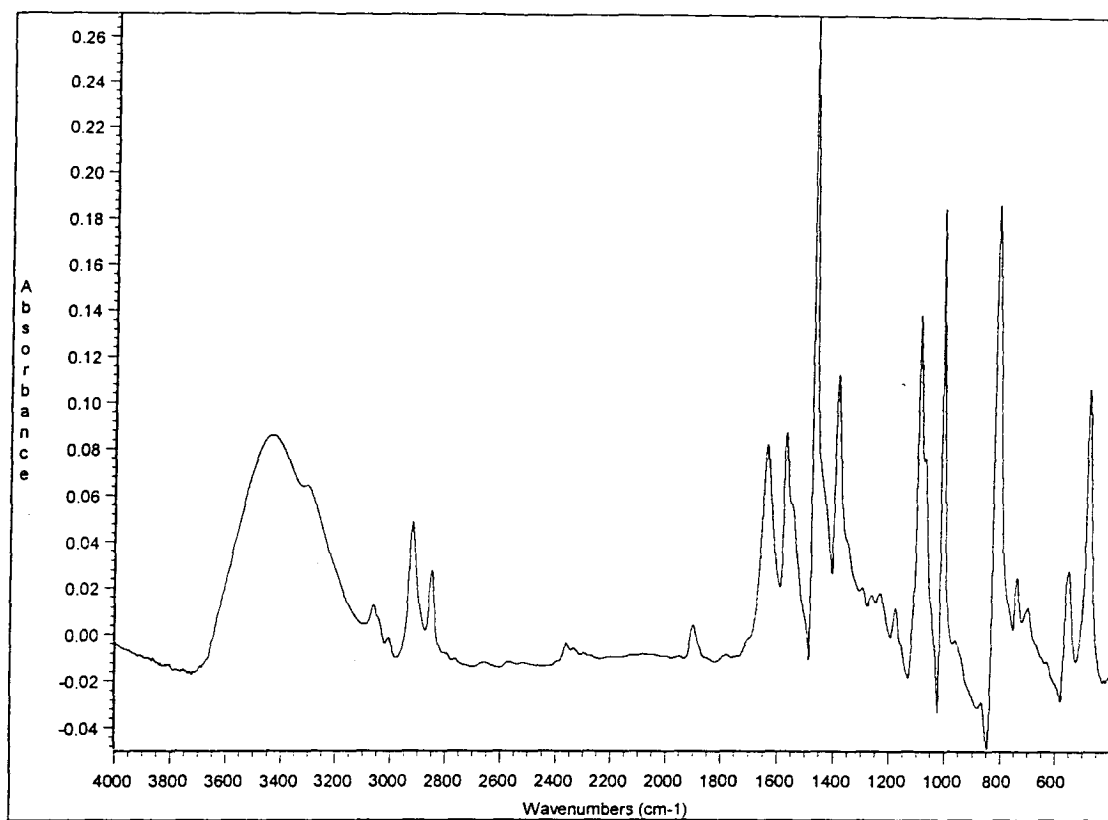
圖十七、 樣品 4-4



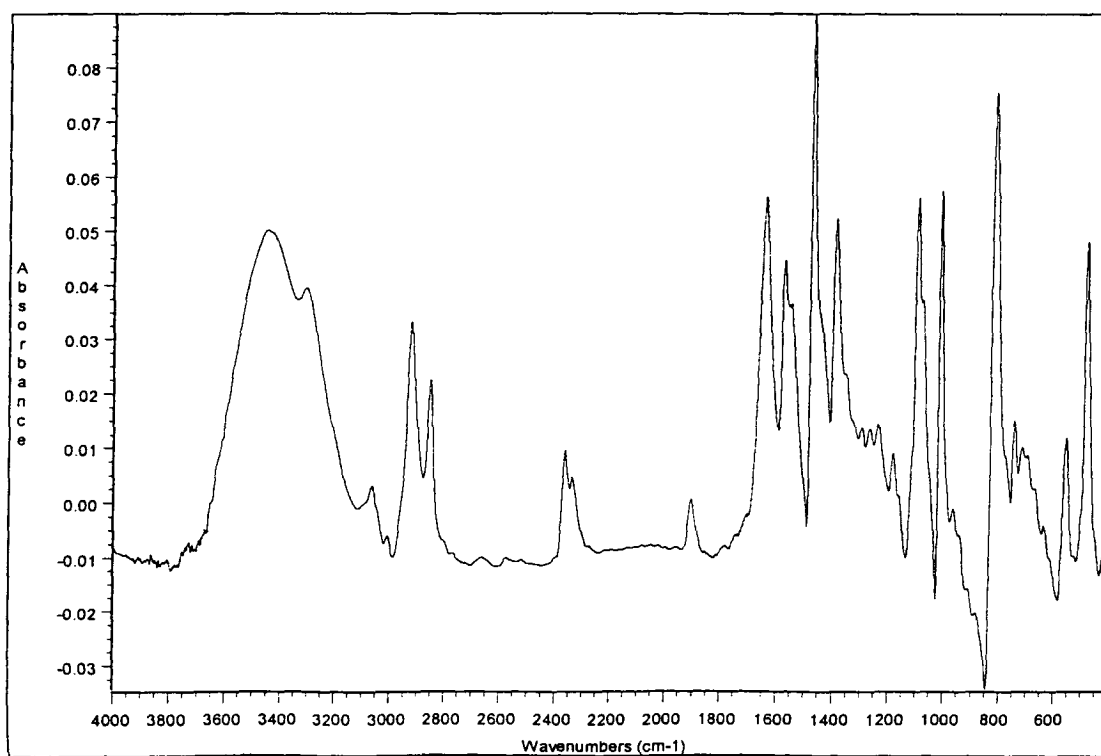
圖十八、 樣品 5-1



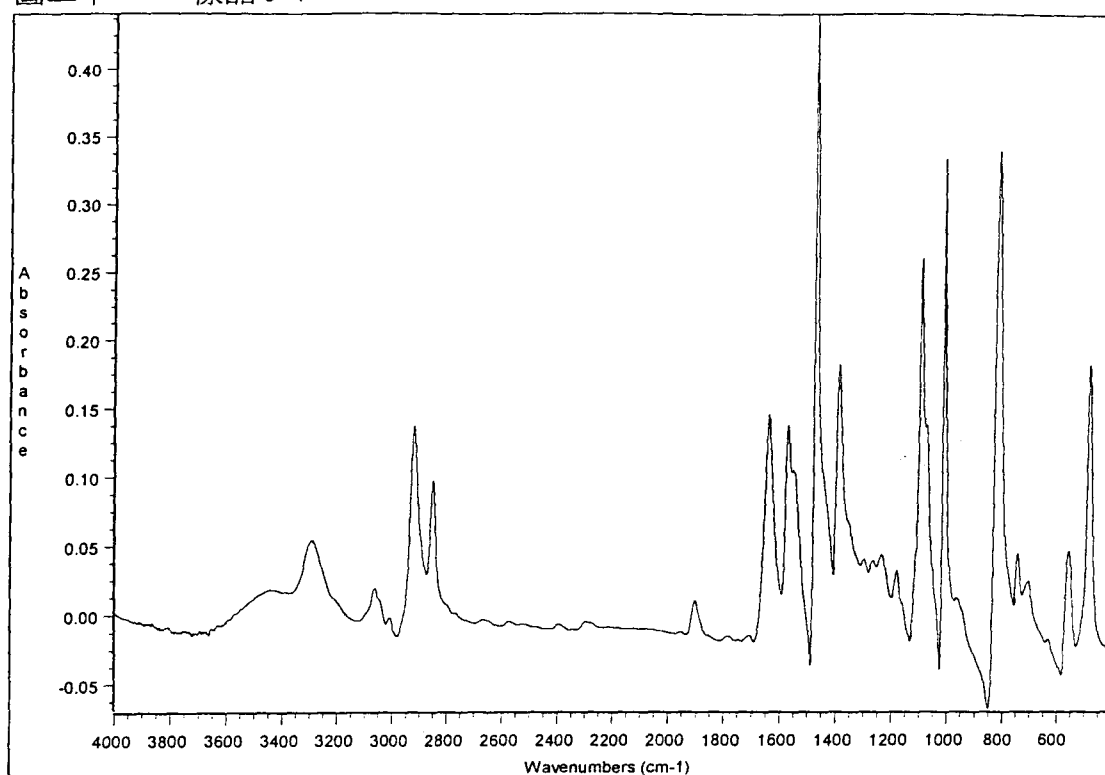
圖十九、 樣品 5-2



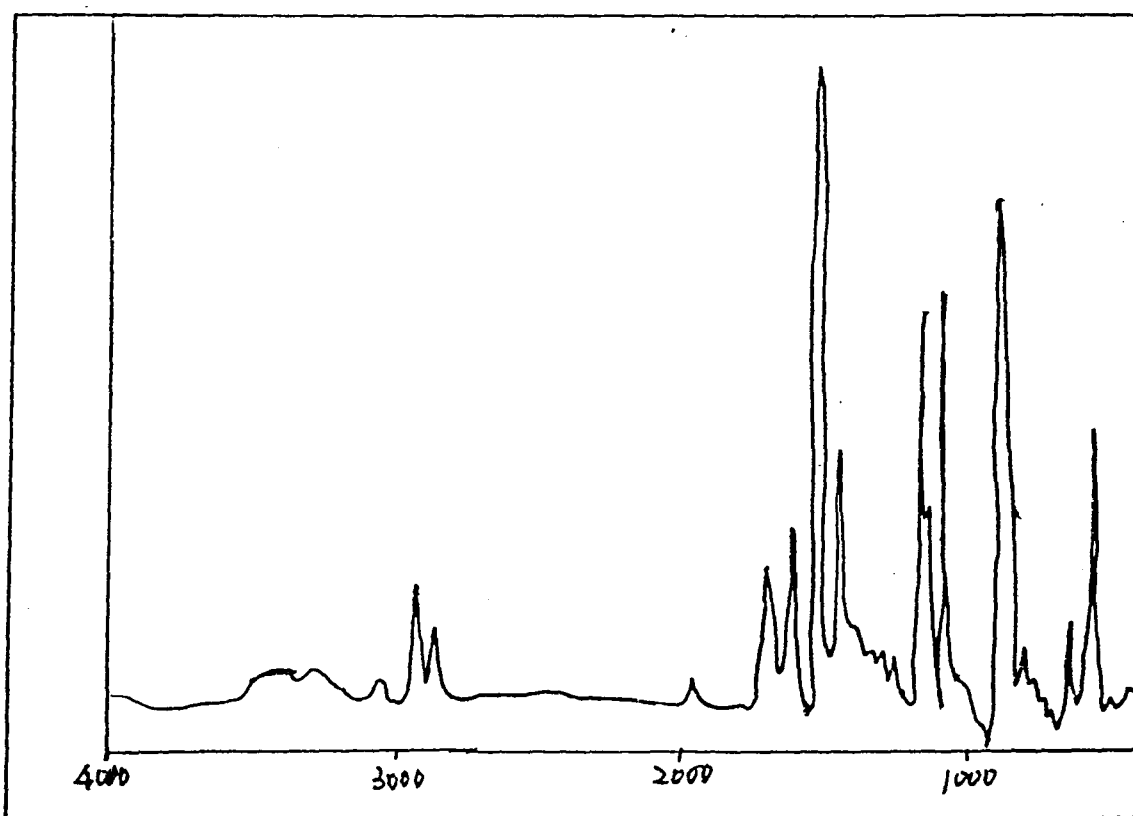
圖二十、 樣品 5-3



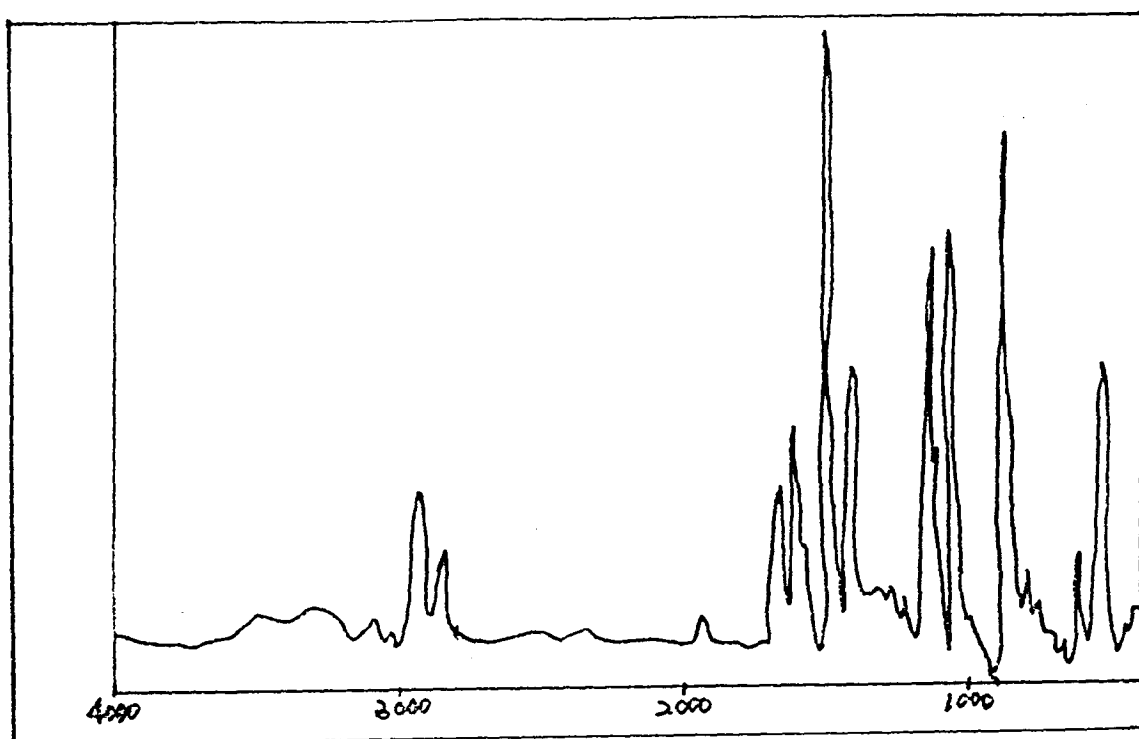
圖二十一、 樣品 5-4



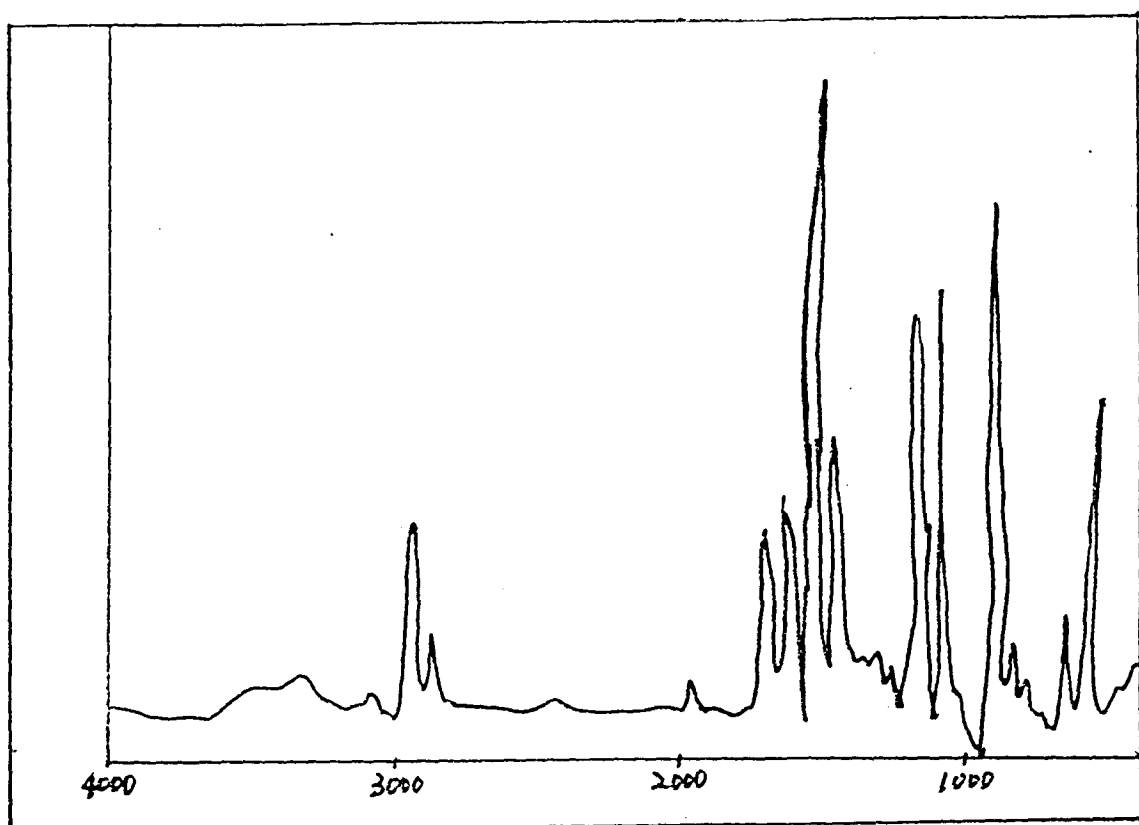
圖二十二、 樣品 6-1



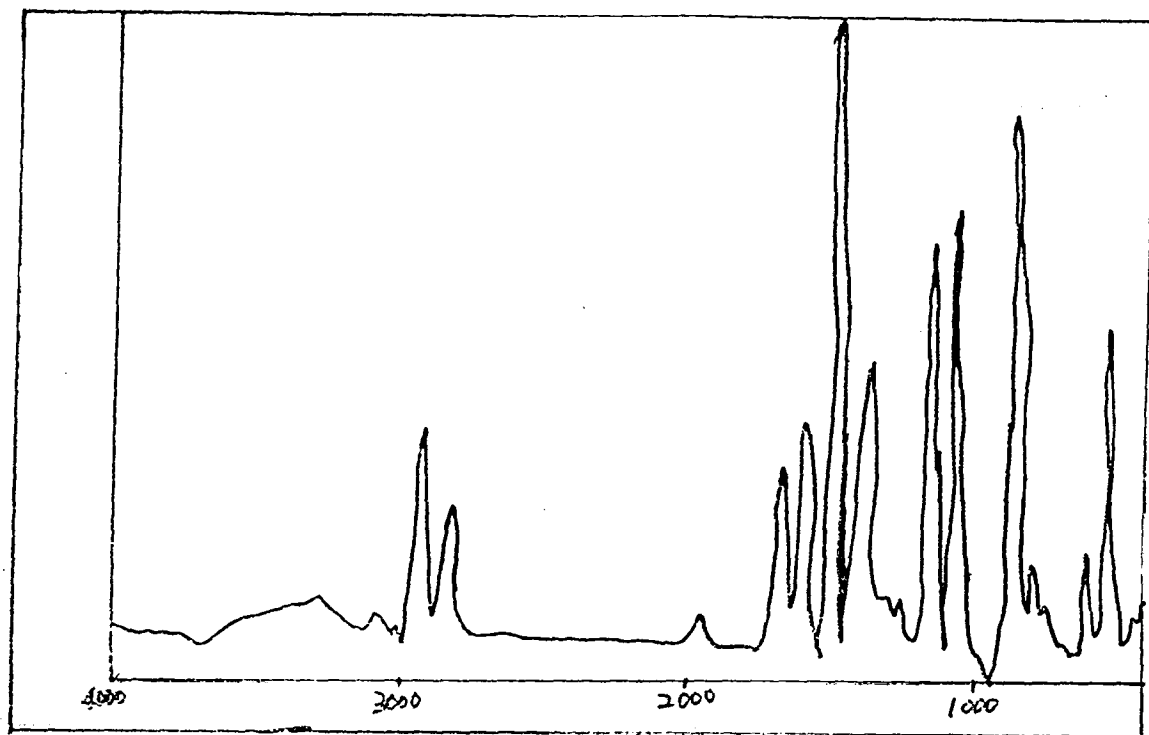
圖二十三、樣品 6-2



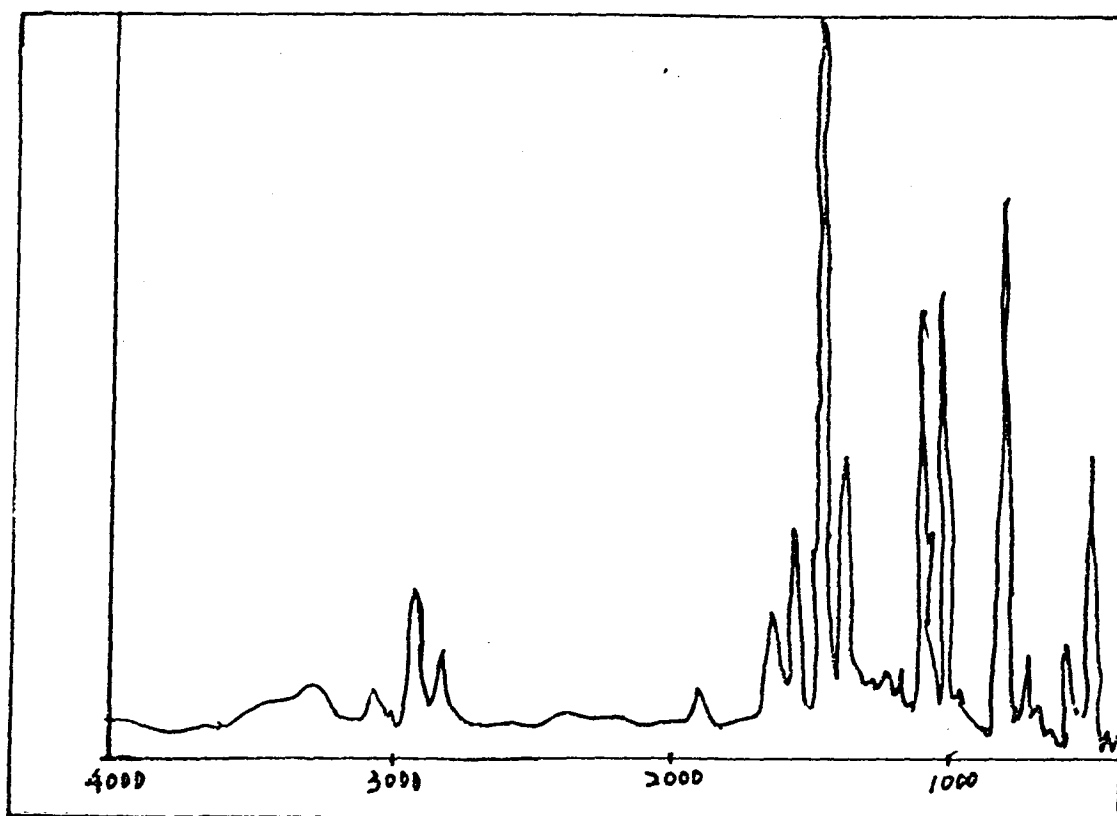
圖二十四、樣品 6-3



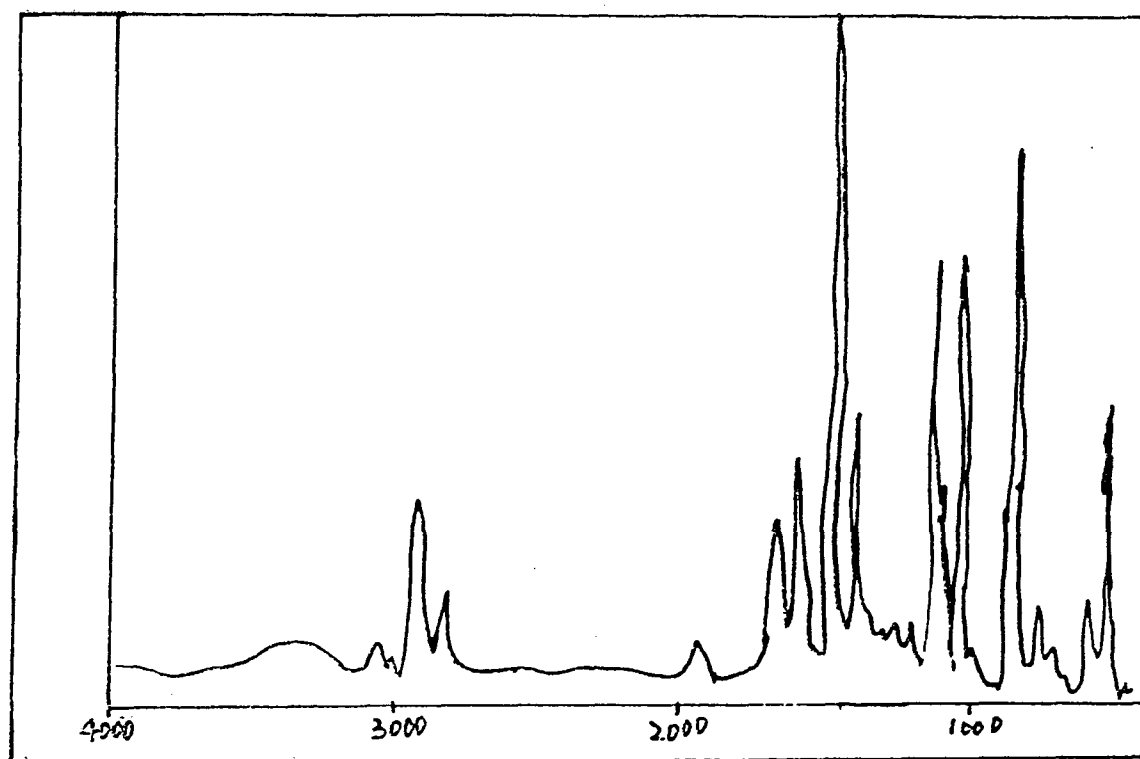
圖二十五、 樣品 6-4



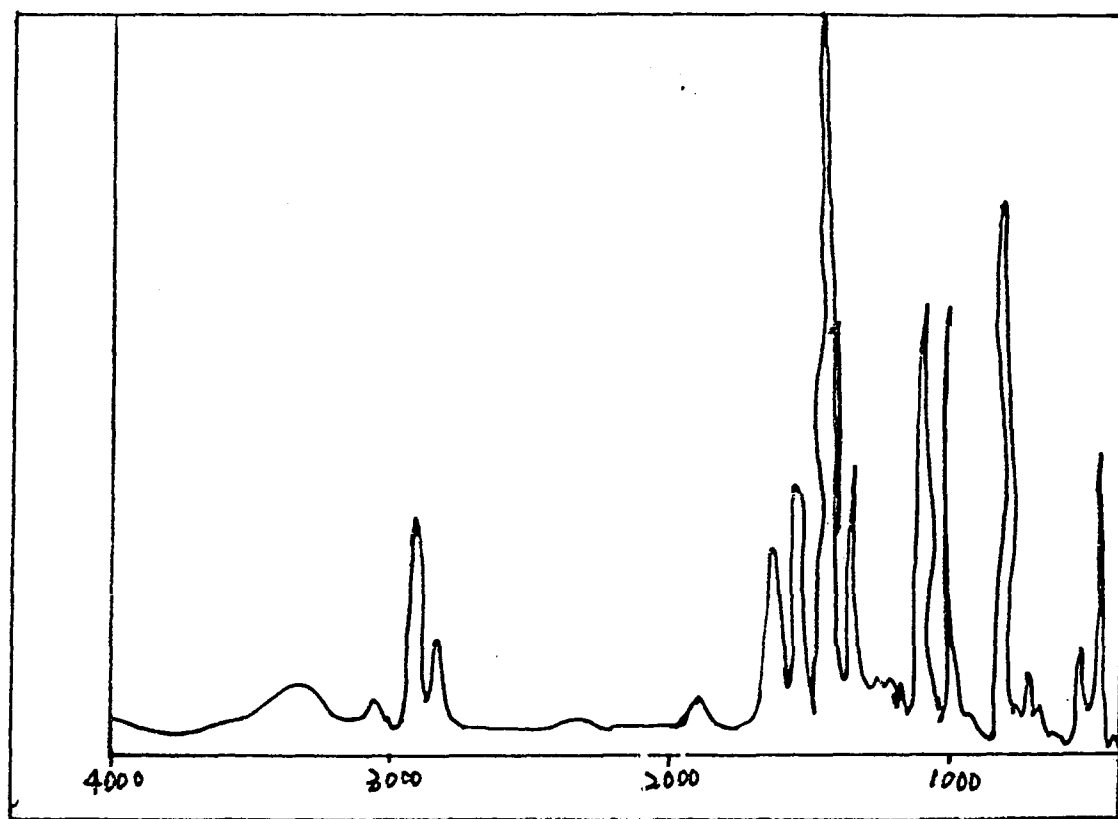
圖二十六、 樣品 7-1



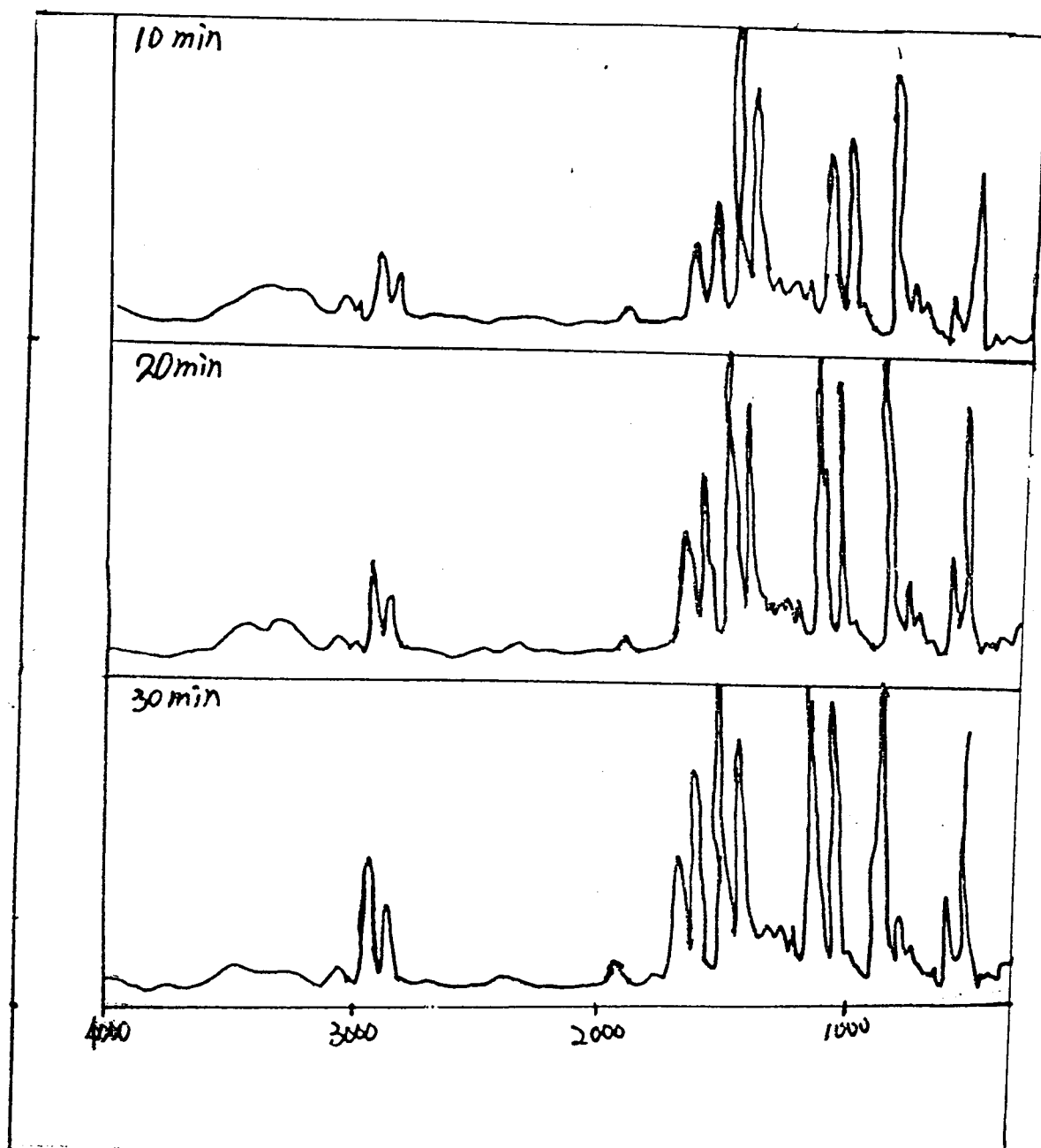
圖二十七、 樣品 7-2



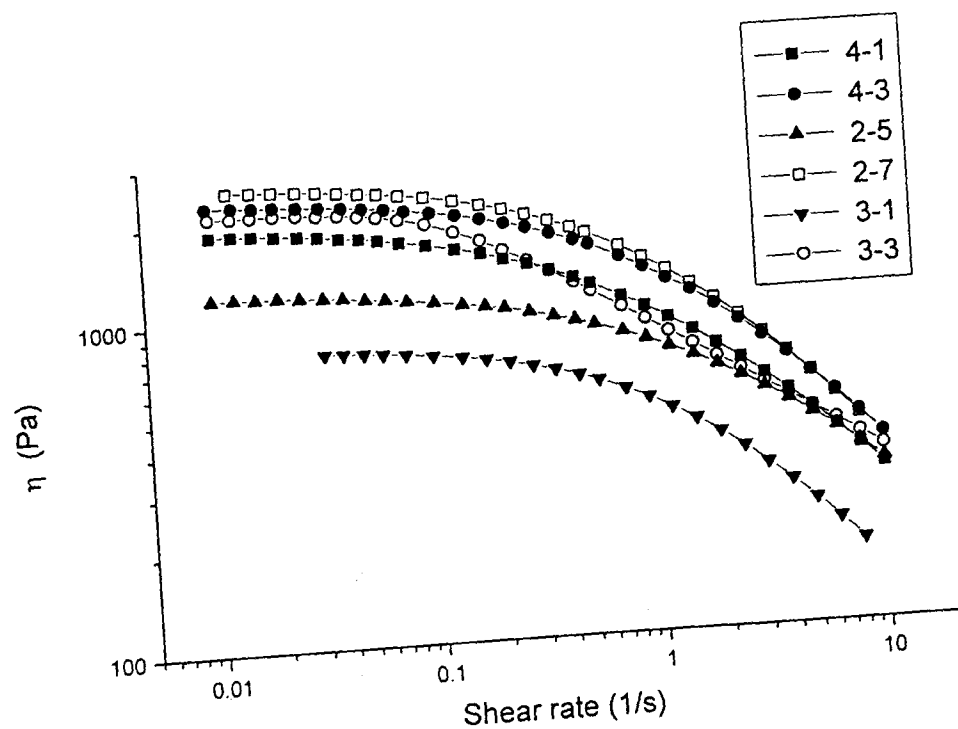
圖二十八、 樣品 7-3



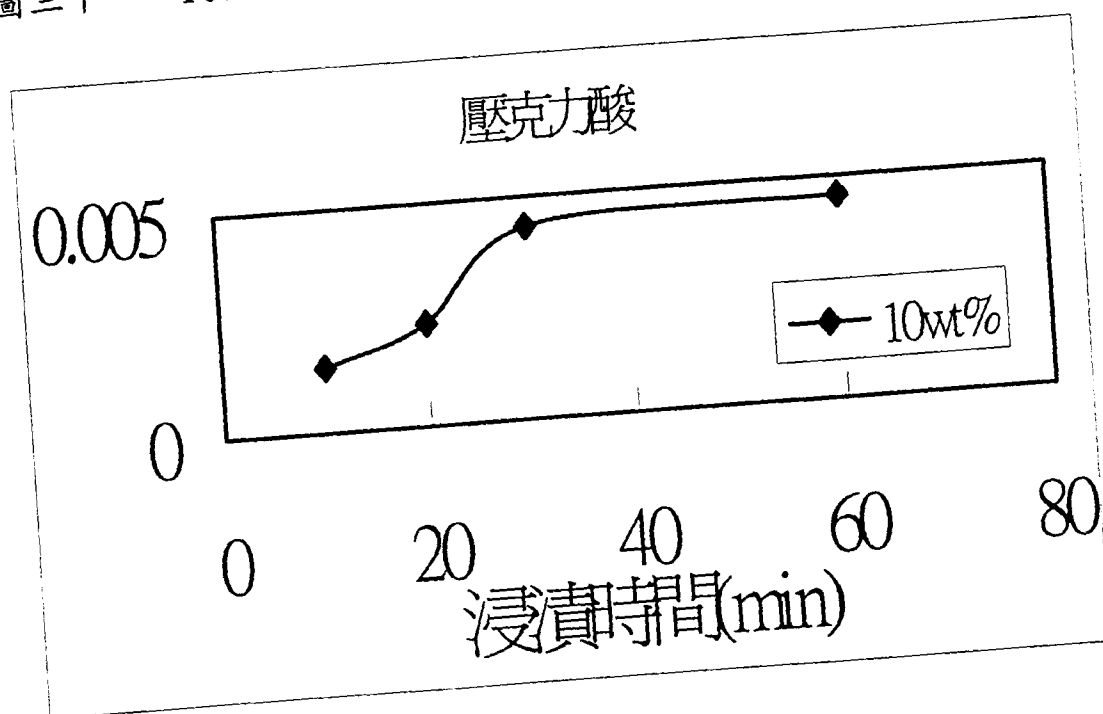
圖二十九 樣品 7-1、7-2、7-3 之比較圖



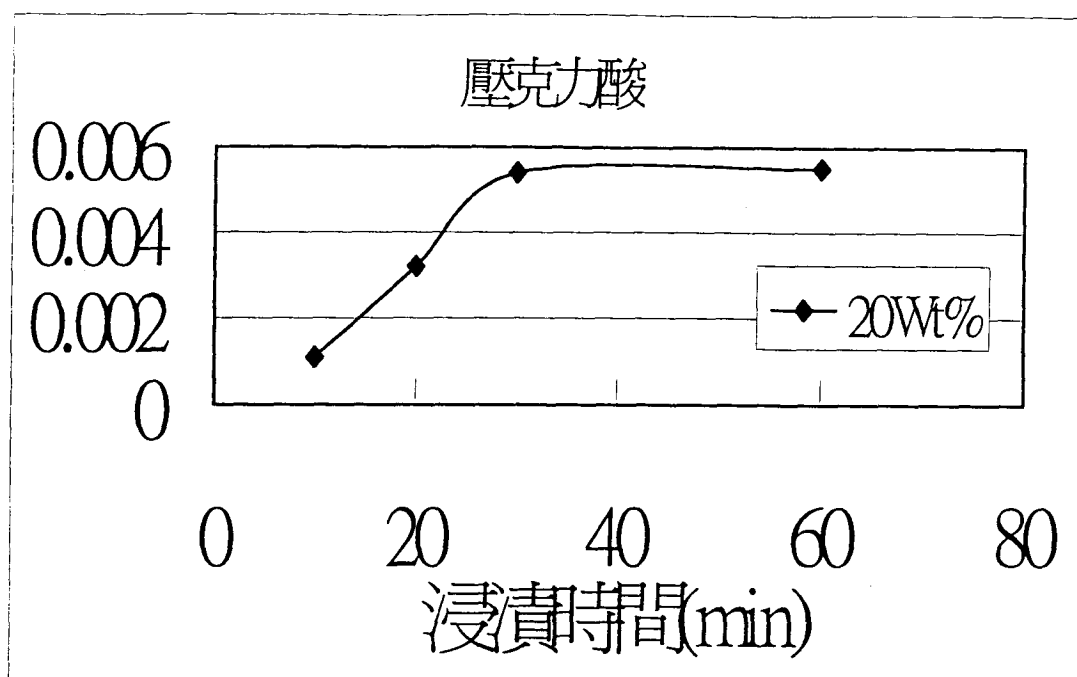
圖三十、各種摻合條件之黏度比較圖



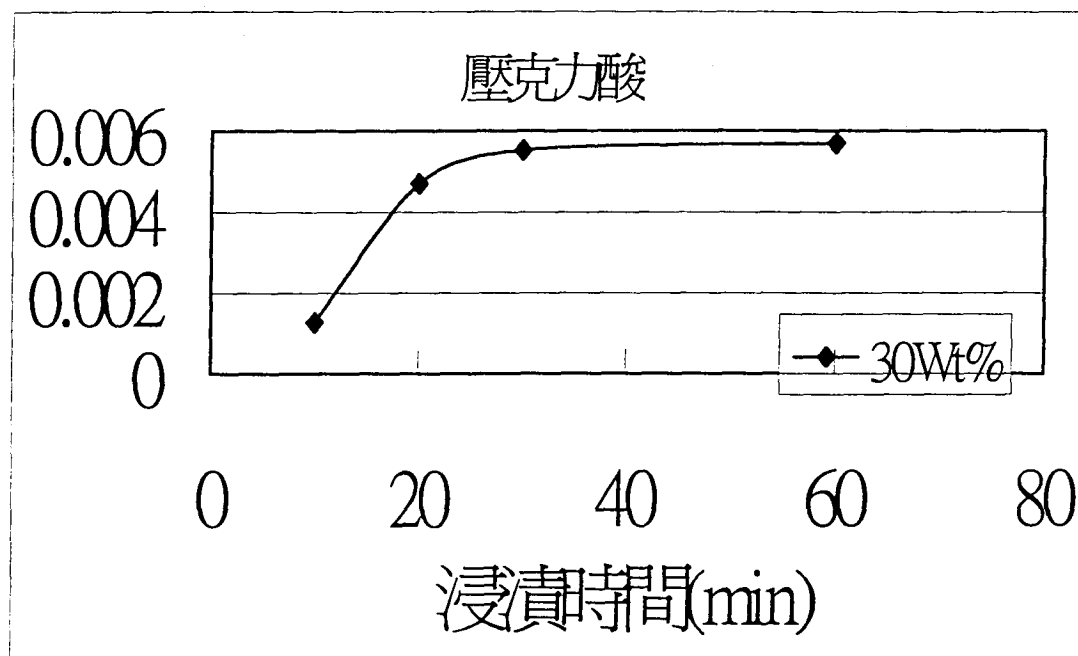
圖三十一、10wt% 壓克力酸浸漬後-COOH 含量圖



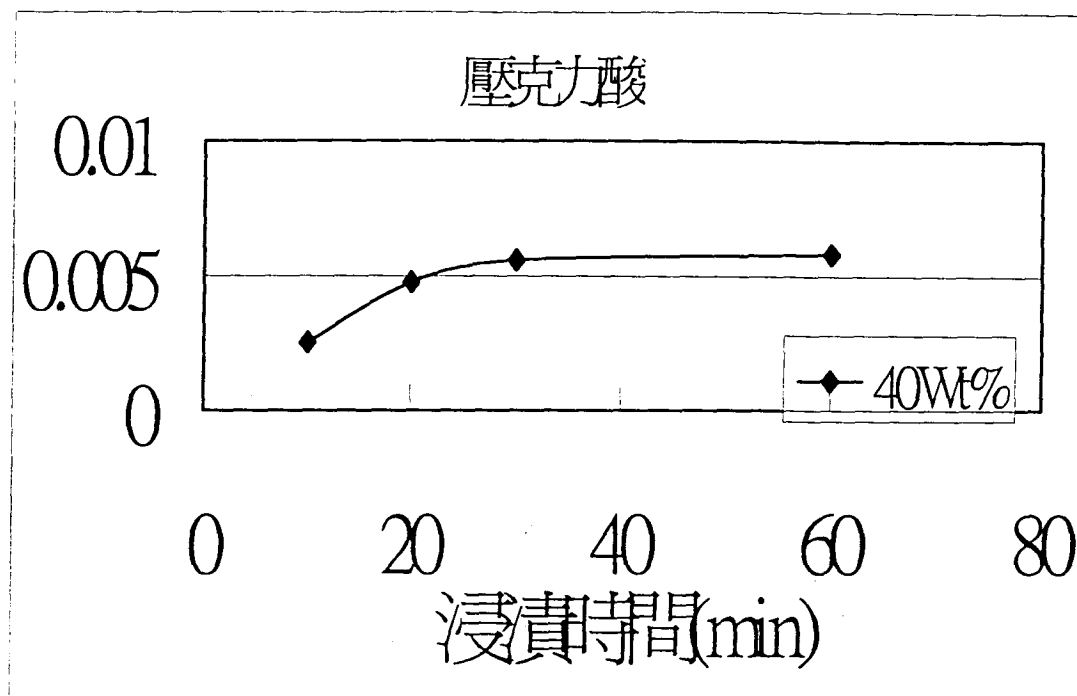
圖三十二、20wt% 壓克力酸浸漬後-COOH 含量圖



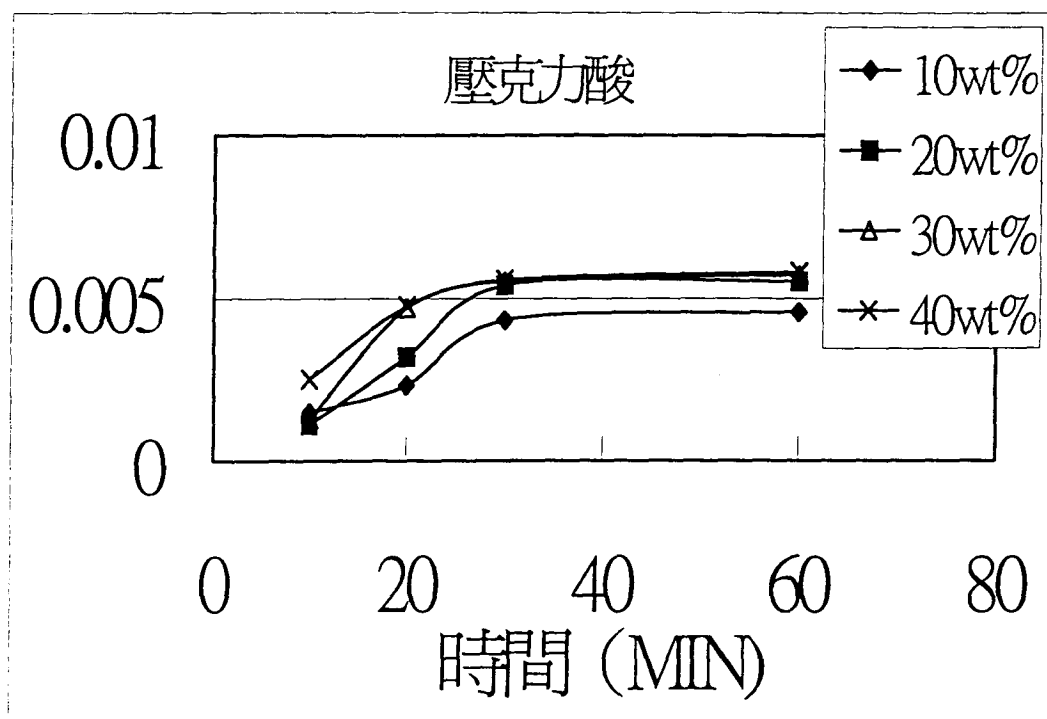
圖三十三、30wt% 壓克力酸浸漬後-COOH 含量圖



圖三十四、40wt% 壓克力酸浸漬後-COOH 含量圖



圖三十五、壓克力酸浸漬後-COOH 含量圖



結論與建議

1. 經由原位反應初期的研究顯示，在批式的反應混練過程，以選用的反應活性單體分子可以促進相界面相容共聚合分子的生成量。預期在摻合物中可以達到增加相界面黏著密合及降低界面張力，可使用電子顯微鏡觀察其相形態的改變，或是以高溫的融態表面接觸角或張力測量。我們將先使用電子顯微鏡觀察其相形態的變化與相界面相容共聚合分子的生成量的關係。
2. 在目前的所加入反應活性單體分子的含量範圍，結果顯示隨著加入量的增加，在相界面相容共聚合分子的生成量也同樣增加。因此我們預期再延伸反應活性單體分子的含量範圍，以瞭解在技術上的可能極限。理論上，這種原位低分子的反應方式可以避開一般在相容劑為高分子型且添加較多量時，所遭遇到高分子型的相容劑自然會有大部分獨自形成另外一個分散相的問題。
3. 由分成兩批加入反應性單體的摻合物及延遲 PA12 加入時間的摻合物，其實驗結果顯示反應程序上的變動會有明確的影響。我們認為在批式的反應混練過程，反應器的密閉效率可能造成相當程度的分析上之困擾。並且為了確保 MAH 或 Styrene 單體在加入混煉機時，不會因混煉機之高熱而汽化影響實驗的研究探討，固本實驗是將單體加入液態氮中固化，再加入混煉機中作用，在移取單體的途中，容易因固化的單體殘留在容器壁上而造成定量上

的誤差，所以由 FTIR 的結果顯示，分批加料的實驗程序所得的效果會較單批加料的效果差。

4. 從摻合物的黏度變化可以發現加入反應性單體的效果也非常顯著。當相界面相容共聚合分子的生成量增加，界面黏著性增強使得摻合物整體的黏度明顯的增加。這種現象表示兩種高分子之間已經具有達成互相間的協同作用的基本條件。由於批式的反應混練機所得材料的量很有限，無法提供射出成型機製造試片之用，必須等到在未來雙螺桿混練押出機購置後，較能有效率的製作樣品試片。然而，我們將先利用目前方式，繼續尚未測試的後續摻合物物性。
5. 如同前面所提到的，短期內我們將進行利用電漿反應來對 PA12 或者甚至 PPS 作預先改質的處理。包括電漿反應的時間，電漿極板距離的改變，電漿活化的氣體，電漿反應活化後與改質接枝的單體之反應條件等。改質處理的 PA12 與 PPS 的摻合物製備，及相關的分析檢測。
6. 以目前所得到的相容性改善的成果，我們已經預期到其特殊的應用性，並且正在著手進行評估此技術應用在高分子薄膜製備的效果。此種原位低分子的反應方式混練技術的成果，對於高分子薄膜的發展將提供完全嶄新的技術與理論的研究領域。在可預期的

未來將是產業突破技術的一項值得投入的研究工作。

參考文獻

1. 電子連接器市場現況與發展趨勢分析，工研院材料所得(1995)。
2. 蔡宏斌、邱敏雄，SMT 連接氣器用工程塑膠，科儀新知，vol. 19，
no. 3. 86. 12。
3. 林達鎔，黃清俊，PPS 與 PA12 的反應摻合物，Proceeding of the
20thROC Polymer Symposium 1997。
4. D.J. Lin, C.L. Chang and C.J. Huang, In-situ compatibilization
reaction in blends of Polyphenylene Sulphide and Polyamide 12, 36th
IUPAC congress, Geneva, Switherland, August 17-22, 1997.
5. D.R. Paul and S. Newman, eds. in *Polymer Blends*, 2, ch. 12,
Academic Press, New Youk(1998)
6. M. Xanthos, M.W. Young, and J.A. Biesenberger, *Polym. Eng. Sci.* ,
30, 355(1990)
7. J.R.Cammppbell, S.Y. Hobbs, T.J. Shea, and V.H.Wathins, *Polym. Eng.
Sci.* , 30,1056(1990)
8. M. Yoshida, J.J. Ma, K. Min, J.L. White, and R.P. Quirk, *Polym. Eng.
Sci.* , 30, 355(1990)
9. J. Duvall, C. Sellitti, C. Myers, A. Hiltner, and E. Bear, *J. Appl. Polym.
Sci.* , 52,195(1996)
10. R.E. Wetton and P.J. Corish, *Polym.test.* , 8, 303(1989)
11. R. Fayt and Ph. Teyssie, *Polym. Eng. Sci.* , 30, 937(1990)
12. P.C. Lee, W.F. Kuo and F.C. Chang, *Polym*, 35, 5641(1994)
13. J.M. Willis and B.D. Favis, *Polym. Eng. Sci.* , 30, 1073(1990)
14. G.H. Hu, Y.J. Sun, And M. Lambla, *Polym. Eng. Sci.* , 36, 676(1996)
15. Y.J. Sun, G.H. Hu and M. Lambla, and H.K. Kotlar, *Polymer*, 37,

4119(1996)

16. T. Tang, Z.L. Lei, and B.T. Huang, *Polymer*, 37, 3219(1996)
17. C. Koning, A. Ikker, R. Borggeve, L. Leemans and M. Moller, *Polymer*, 34,4410(1993)
18. R. Mestanza, PH.D. Dissert Univ. Louis Pasteur Strasbourg I(1993)
19. Toray Ind. EP 345094, priority JP 136288(02/06/88)
20. Polyplastics Co. Ltd. EP 327300, priority JP 023213(03/02/88)
21. Phillips Petroleum EP 120190, priority US 552884(17/11/83)
22. Phillips Petroleum EP 142825, priority US 552884(17/11/83)
23. Solvay EP 92203689.3, priority BE 9101135(01/12/92)
24. Phillips Petroleum US 4450266, priority US 4797448(12/06/82)
25. ICI Americas Inc. EP 308835, priority US 4797448(12/06/82)
26. Mitsubishi Rayon Co. EP 390108, priority JP 22102(31/01/89)
27. Dainippon Ink Chem. (CA, 105, 79964k)(22/08/84)
28. Japan Synthetic Rubber(CA, 109, 74611r)(27/08/86)
29. Phillips Petroleum US 4528335(1985)
30. L. C. Lopez and G. L. Wilkes, *Polymer*, 29, 106. (1988)
31. E. M. Woo and J. M. Chen, *J. Polym. Sci. : Part B: Polym. Physi.*, 33, 1985. (1995)
32. V. M. Nadkarni and J. P. Jog, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 5817. (1986)
33. V. L. Shingankuli, J. P. Jog, and V. M. Nadkarin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 36, 335. (1988)
34. V. L. Shingankuli, J. P. Jog, and V. M. Nadkarin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 1463. (1988)
35. G.-H. Hu, Y.-J. Sun, and M. Lambla, *Polym. Eng. Sci.*, Mid-March, Vol. 36, No. 5, 676. (1996)

- 36.H. Zengg, and K. Mai, Macromol. Chem., 187, 1787. (1986)
- 37.M. T. Heino, and J. V. Seppala, J. Appl. Polym. Sci., 44, 2185.
(1992)
- 38.A. Golovoy, M.-F. Cheung, and M. Zinbo, Polym. Comm., 30, 322.
(1989)
- 39.A. Golovoy, K. A. Mazich, M. F. Cheng, and V. K. Berry, Polym.
Bulletin., 22, 175. (1989)
- 40.Kancheng, M. Zhang, H. Zeng, and Shicheng QI, J. Appl. Polym. Sci.,
51, 57. (1994)
- 41.P. J. Yoon, abd J. L. White, J. Appl. Polym. Sci. Vol. 51, 1515. (1994)
- 42.V. M. Nadkaarni and S. Radhakrishnan, Polym. Eng. Sci., 27, April, 8,
547. (1897)
- 43.S. Akhtar, and J. L. White, Polym. Eng. Sci., Vol. 31, No. 2, 84.
(1991)
- 44.M. F. Cheung, A. Golovoy, H. K. Plummer, and H. V. Oene, Polymer,
31, December, 2299. (1990)
- 45.M. F. Cheung, A. Golovoy, and H. V. Oene, Polymer, 31, December,
2307. (1990)
- 46.M. F. Cheung, A. Golovoy, V. E. Mindrion, and H. V. Oene, Polymer,
31, December, 2299. (1990)
- 47.Raphael Mestanza, Ph.D thesis, DOCTEUR de l'Universit'e Louis
Pasteur. (1992)
- 48.Thibamt Montanari, Ph.D thesis, DOCTEUR de l'Universit'e Louis
Pasteur. (1993)
49. 王順明, “聚硫化苯/聚醯胺樹酯之反應性摻合”, 淡江大學化學

工程研究所碩士論文. (1995)

50. 胡德, “高分子物理與機械性質(下)”, 國立編譯館主編, 渤海堂出版, 第四章. (1988)